Название журнала	ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ				
Издательство	Издательский дом "Вода: химия и экология"				
Год выпуска	2013	Том		Номер выпуска	6 (60)

	Название статьи	Страницы	Цит.
	ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ		
	РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОГО УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ РЕК ОБЬ-ИРТЫШСКОГО БАССЕЙНА Решетняк О.С., Брызгало В.А., Косменко Л.С.	3-9	3
	ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ УРОВНЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ РЯДА ЭЛЕМЕНТОВ ЭКОСИСТЕМЫ ЕГО СЕВЕРНОГО РЕГИОНА Митина Н.Н., Малашенков Б.М.	10-15	0
	ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЕК ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ Г. ИРКУТСКА Алиева В.И., Загорулько Н.А.	16-21	0
	МОНИТОРИНГ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ		
	ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ, ГИДРОФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВОДЫ И ТРОФИЧЕСКИЙ СТАТУС КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОЗЕР Г. КАЗАНИ Шигапов И.С.	22-27	1
	ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД		
	РАЗРАБОТКА МЕТОДА СОВМЕСТНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНОЙ ПРИРОДЫ Шапкин Н.П., Каткова С.А., Жамская Н.Н., Хальченко И.Г., Шкуратов А.Л., Апанасенко О.А.	28-30	0
	ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСКОВОГО ФИЛЬТРА С ПЕРЕМЕННОЙ СКОРОСТЬЮ ПОТОКА Дмитриева З.Т.	31-38	0
	НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ		
	СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш.Г., Гулиев А.М., Агагусейнова М.М.Г.	40-52	1
	ГИДРОБИОЛОГИЯ		
	ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЕМОВ КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ВОДНОЙ СРЕДЫ Дзюбан А.Н.	57-62	1
	ОБНАРУЖЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ПРИ ИХ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ВОДНЫЙ МАКРОФИТ CERATOPHYLLUM DEMERSUM Остроумов С.А., Поклонов В.А., Котелевцев С.В., Орлов С.Н.	63-66	0
	МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ МОЛОДИ У РЫБ САРАТОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА Минеев А.К.	67-73	0
	МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ		
	ПРИМЕНЕНИЕ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ Храмова И.А., Шулаев М.В.	74-79	0
	СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ФТОРИДОВ ПРИ ПОМОЩИ ХЕЛАТНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, ДОПИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ Оке К., Нойман Ш., Адамс Б.	80-84	0
	ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ О-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЕ С ДИСПЕРСИОННЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ Крылов В.А., Волкова В.В., Мосягин П.В., Кирьянов К.В.	85-92	2

	АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ		
	МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ **Андреев Ю.А., Морозова В.Е.**	**94-99**	**4**
	ВОПРОСЫ ОБРАЗОВАНИЯ		
	ИНТЕГРАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ **Свинцов А.П.**	**100-103**	**0**
	SHORT COMMUNICATIONS		
	СОВРЕМЕННОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДОХРАНИЛИЩА КАРАБАШСКОГО ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА **Дженис Ю.А., Ульрих Д.В., Денисов С.Е., Жбанков Г.О.**	**104-106**	**2**
	ИОННЫЙ СТОК И ЗАГРЯЗНЕНИЕ Р. КУРЫ В СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД **Абдуев М.А.**	**107-113**	**1**
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБНОСТИ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА Р. РАЗДАН ЗА 2006-2011 ГГ **Петросян М.Г.**	**114-118**	**0**
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТУРБУЛЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ГИДРОЦИКЛОНЕ **Лаптев А.Г., Башаров М.М., Фарахова А.И.**	**120-123**	**1**

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОГО УРОВНЯ загрязненности РЕК ОБЬ-ИРТЫШСКОГО БАССЕЙНА

На основе анализа многолетней режимной гидрохимической информации Государственной службы наблюдений проведена оценка уровня загрязненности водных объектов Обь-Иртышского бассейна. Показано, что повторяемость возникновения случаев высокого и экстремально высокого уровня загрязненности воды продолжает оставаться довольно высокой по длине рек Обь, Иртыш и их притоков первого порядка. Большинство случаев загрязненности разной степени обусловлены высоким содержанием в воде соединений марганца, меди, цинка и нефтепродуктов.

О.С. Решетняк*,
кандидат географических наук, старший научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»
В.А. Брызгало,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»
Л.С. Косменко,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУ «Гидрохимический институт»

Введение

Проблема качественного истощения водных ресурсов вследствие их загрязнения стала особенно актуальной в последние десятилетия. Антропогенный фактор в трансформации экологического состояния экосистем становится по значимости в одном ряду с природными геохимическими и биологическими процессами. Преобразование водосборов, трансграничные потоки, индустриальные и хозяйственно-бытовые прямые сбросы, неорганизованные стоки приводят к изменению геохимических циклов элементов в системе водосбор-водоем, скоростей и направленности природной эволюции водных экосистем [1].

Оценка уровня загрязненности водных объектов Обь-Иртышского бассейна особенно актуальна в современных условиях антропогенного воздействия не только для подержания экологической безопасности природно-территориального комплекса в целом, но и для принятия мер по восстановлению земельных и водных ресурсов, их биоразнообразия в целом.

Обь-Иртышский бассейн представляет собой территорию, обширную по площади и разнообразную по физико-географическим характеристикам. Это один из крупнейших бассейнов на земном шаре, объединяет территории с различной орографией (низменности, плато и возвышенности, горные системы) и широким биоклиматическим диапазоном — от тундры до полупустыни [2, 3].

Территориально Обь-Иртышский бассейн почти полностью охватывает территорию Западной Сибири, за исключением его крайней восточной и северо-восточной частей. Это крупнейшая водосборная территория в России, площадь которой в границах РФ составляет 2194,4 км^2 [4]. На территории бассейна расположено 17 административных субъектов РФ.

Экологическая обстановка в бассейнах рек Обь и Иртыш характеризуется как крайне напряженная. Негативное воздействие оказывают промышленно развитые районы Урала, Кузбасса, Алтая, Новосибирской и Тюменской областей, Ханты-Мансийского автономного округа, Ямало-Ненецкого автономного округа. Кроме того, в бассейнах рек на территориях Свердловской, Челябинской и Томской областей, Республики Казахстан (Семипалатинский ядерный полигон) функционирует ряд предприятий атомного профиля (Белоярская АЭС, комбинат «Маяк» и крупный ядерный комплекс в Томске-7), сбрасывающих загрязненные радионуклидами сточные воды в речные экосистемы региона [5].

Главный приток Оби р. Иртыш — одна из немногих трансграничных рек Сибири — испытывает тяжелый антропогенный пресс из-за загрязнения сточными водами промышленных комплек-

*Адрес для корреспонденции: ghi6@aaanet.ru

сов Республики Казахстан и Сибири и зарегулирования верхнего течения каскадом водохранилищ — Бухтарминским, Усть-Каменогорским и Шульбинским. Поскольку долина Иртыша издавна является территорией интенсивного земледелия, огромное влияние на экосистему реки оказывают стоки с сельскохозяйственных угодий, животноводческих комплексов, продукты эрозии почв и неочищенные сточные воды населенных пунктов [6].

Существенное значение в формировании качества вод р. Иртыш имеет трансграничное поступление загрязняющих вещества с территории Казахстана. Для воды р. Иртыш и ее притоков характерна высокая хроническая загрязненность соединениями тяжелых металлов, таких как медь, цинк, свинец, хром и др. Содержание тяжелых металлов превышает ПДК практически на всем протяжении р. Иртыш и ее правых притоков. Характерными загрязняющими веществами воды рек бассейна Иртыша являются соединения железа общего, сульфаты, соединения никеля и нефтепродукты [7].

Правые притоки р. Обь в районе г. Сургут протекают непосредственно по территории разрабатываемых месторождений нефти. В условиях залповых сбросов пластовых и сточных вод, постоянного попадания высокоминерализованных стоков химический состав малых рек резко изменился — возросли величина окисляемости, содержание солей азота, хлоридов, сульфатов, нефтепродуктов, фенолов, СПАВ. Периодические аварийный сбросы продуктов нефтепромысла оказывают на экосистемы притоков катастрофическое воздействие и их токсический эффект в ослабленном виде может проявляться за сотни километров вниз по течению реки [6, 8].

Ключевые слова: реки Обь-Иртышского бассейна, высокий уровень загрязненности воды, загрязняющие вещества

Результаты и их обсуждение

В силу разнообразия хозяйственной деятельности в Обь-Иртышском бассейне широкий круг загрязняющих веществ поступает в водотоки. Загрязняющие вещества, обусловливающие повышение уровня загрязненности водной среды относят к критическим показателям загрязненности (**КПЗ**) воды. В разряд последних выходят соединения железа, цинка, марганца и меди, реже фенолы, нефтепродукты и азота аммонийного для рек бассейна Оби (без Иртыша). В перечень КПЗ воды для рек бассейна Иртыш (с бассейном р. Тобол) входят также соединения железа, марганца и меди, реже нефтепродукты, соединения цинка, никеля и азота нитритного [7].

Основной опасностью длительного во времени и высокого по уровню антропогенного воздействия являются чрезвычайные экологические ситуации, вероятность возникновения которых в последние десятилетия возросла. Несмотря на достаточно высокую способность к самоочищению, речные экосистемы весьма чувствительны к антропогенным воздействиям и отвечают на испытываемую внешнюю нагрузку, в первую очередь, изменением компонентного состава водной среды.

Наглядным проявлением таких изменений является возникновение и увеличение повторяемости случаев высокого (**ВЗ**) и экстремально высокого загрязнения (**ЭВЗ**) воды по одному или нескольким загрязняющим веществам [9].

Анализ многолетней режимной гидрохимической информации Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (**ГСН**) [7] показал, что повторяемость возникновения случаев ВЗ и ЭВЗ воды в реках Обь, Иртыш и их притоках первого порядка продолжает оставаться довольно высокой.

За период с 2000 по 2010 гг. повторяемость случаев возникновении ВЗ водной среды р. Обь достигала 556 раз (в том числе 125 случаев (22%) снижения концентрации растворенного в воде кислорода ниже 3 мг/л), ЭВЗ — 127 раз (в том числе 37 случаев (29%) снижения концентрации растворенного в воде кислорода ниже 2 мг/л) с общей тенденцией увеличения повторяемости случаев ВЗ и ЭВЗ к устью реки (*табл. 1*).

Причиной возникновения ВЗ и ЭВЗ р. Обь явилось высокое содержание в водной среде таких критических загрязняющих веществ (*табл. 1*), как:

- соединения марганца (частота повторяемости 21,2%), соединения цинка (16,0%), нефтепродукты (13,8%), соединения меди (8,6%), соединения железа (7,9%), ЛООВ (3,4%), азот нитритный (2,9%) и снижение концентрации растворенного в воде кислорода в 22,5% случаях ВЗ;
- соединения марганца (частота повторяемости 54,3%), соединения меди (9,4%) и снижение концентрации растворенного в воде кислорода в 29,1% случаях ЭВЗ.

Повторяемость случаев возникновения ВЗ воды по длине р. Иртыш достигала

в 2000-2010 гг. 206 раз (в том числе всего 2 случая снижения концентрации растворенного в воде кислорода ниже 3 мг/л), ЭВЗ — 54 раза (в том числе всего 1 случай снижения концентрации растворенного в воде кислорода ниже 2 мг/л) (*табл. 2*).

Причиной возникновения высокого уровня загрязненности водной среды р. Иртыш стало высокое содержание в ней таких критических загрязняющих веществ, как (*табл. 2*):

- соединения марганца (частота повторяемости 33,5 %), соединения цинка (24,7 %), соединения меди (15,0 %), соединения железа (10,7 %), нефтепродукты (6,8 %) и азот нитритный в 2,9 % случаях ВЗ;
- соединения марганца (частота повторяемости 38,9 %), соединения меди (25,9 %) и нефтепродукты в 20,4 % случаях ЭВЗ.

Таким образом, в новом тысячелетии по длине рек Обь и Иртыш чаще всего случаи ВЗ и ЭВЗ отмечались по соединения марганца, меди, цинка и нефтепродуктам.

Практически во всех наиболее значимых притоках р. Обь в последние годы продолжали повторяться случаи ВЗ и ЭВЗ. За период с 2000 по 2010 гг. повторяемость случаев высокого уровня загрязненности достигала 552 случаев ВЗ и 188 случаев ЭВЗ. Основной причиной их возникновения являются высокие концентрации в водной среде (*табл. 3*):

- соединений цинка (частота повторяемости 24,3 %), соединений железа (17,7 %), соединений кадмия (10,8 %), нефтепродуктов 10,7 % случаев ВЗ;
- соединений марганца (частота повторяемости 27,6 %), соединений меди (20,2 %) и снижение концентрации растворенного в воде кислорода в 27,6 % случаях ЭВЗ.

Таблица 1

Характеристика высокого и экстремально высокого уровня загрязненности воды по длине р. Обь в 2000-2010 гг.

Пункт режимных наблюдений (расстояние от устья, км)	**Высокий уровень**		**Экстремально высокий уровень**	
	повторяемость	загрязняющие вещества	повторяемость	загрязняющие вещества
г. Новосибирск (2963)	33	ЛООВ*, азот нитритный, соединения ртути, кадмия, меди, азот аммонийный, сероводород	–**	–
с. Дубровино (2876)	2	соединения ртути, свинца	–	–
г. Колпашево (2422)	3	нефтепродукты	–	–
с. Александровское (1830)	4	соединения меди, нефтепродукты	–	–
г. Нижневартовск (1711)	20	соединения меди, железа, марганца, нефтепродукты, азот нитритный	7	соединения меди, железа, марганца, нефтепродукты
г. Сургут (1502)	9	соединения меди, железа, марганца, ЛООВ, азот аммонийный	5	соединения меди, марганца,
г. Нефтеюганск (1423)	16	соединения железа, меди, марганца, нефтепродукты	–	–
с. Сытомино (1337)	36	соединения цинка, меди, железа, марганца, нефтепродукты	–	–
с. Белогорье (1152)	13	соединения марганца, меди, цинка, железа	5	соединения марганца, железа
пгт. Октябрьское (909)	15	соединения меди, железа, марганца, цинка	5	соединения меди, марганца
с. Полноват (702)	21	ЛООВ, соединения меди, соединения цинка, железа, марганца, нефтепродукты	5	соединения меди, железа, марганца, нефтепродукты
пос. Горки (487)	68	соединения марганца, меди, цинка, железа, нефтепродукты, азот нитритный	19	соединения марганца, меди
с. Мужи (463)	48	соединения цинка, железа, марганца, нефтепродукты	–	–
г. Салехард (287)	143	соединения марганца, меди, цинка, железа, кадмия, нефтепродукты, азот нитритный, фенолы, СПАВ	44	соединения марганца, железа, нефтепродукты

*ЛООВ — легкоокисляемые органические вещества, определяемые по $БПК_5$;

**прочерк означает отсутствие случаев ЭВЗ.

Отмечается тенденция повышения повторяемости случаев ВЗ и ЭВЗ в притоках, протекающих по Ханты-Мансийскому и Ямало-Ненецкому автономным округам.

Высокая повторяемость случаев высокого уровня загрязненности сохраняется и в водной среде наиболее значимых притоков р. Иртыш.

За период с 2000 по 2010 гг. повторяемость в исследуемых притоках р. Иртыш случаев высокого уровня загрязненности достигала 590 ВЗ и 282 ЭВЗ (*табл. 4*). Причинами возникновения ВЗ и ЭВЗ стали высокие концентрации в воде таких загрязняющих веществ, как:

- соединения марганца (частота повторяемости 36,8%), соединения цинка (14,2%), азота нитритного в 10,2% случаев ВЗ;
- соединений марганца (частота повторяемости 73,0%) и нефтепродуктов в 10,6% случаях ЭВЗ.

При этом максимальная повторяемость случаев ВЗ и ЭВЗ характерна для рек Тобол, Омь, Конда, Ишим.

Заключение

В современных условиях антропогенного воздействия, когда многие реки испытывают повышенную техногенную нагрузку, оценка уровня загрязненности водных объектов Обь-Иртышского бассейна особенно актуальна. Происходит нарушение экологического состояния речных экосистем и природно-территориальных комплексов в целом, истощаются зе-

Таблица 2

Характеристика высокого и экстремально высокого уровня загрязненности воды по длине р. Иртыш в 2000-2010 гг.

Пункт режимных наблюдений (расстояние от устья, км)	Высокий уровень		Экстремально высокий уровень	
	повторяемость	загрязняющие вещества	повторяемость	загрязняющие вещества
с. Татарка (2022)	29	соединения цинка, марганца, меди, нефтепродукты	2	соединения свинца, меди
г. Омск (1824)	29	соединения цинка, марганца, меди, ртути, железа, нефтепродукты, ЛООВ*	7	соединения марганца, меди, ртути
с. Карташево (1600)	1	соединения меди	–**	–
г. Тара (1420)	17	соединения цинка, меди, марганца, железа, фенолы, азот аммонийный, нефтепродукты	3	соединения марганца, меди
с. Тевриз (1154)	9	соединения марганца, соединения меди, цинка	9	соединения меди, марганца, нефтепродукты
с. Усть-Ишим (1014)	10	соединения меди, цинка, марганца, нефтепродукты	–	–
г. Тобольск (625)	67	соединения марганца, соединения железа, цинка, меди, фенолы, нефтепродукты, азот нитритный, ХПК***	13	соединения марганца, нефтепродукты, фенолы
с. Уват (416)	16	соединения марганца, железа, цинка, азот нитритный, нефтепродукты, азот аммонийный, фенолы	2	соединения меди, нефтепродукты
Пос. Горноправдинск (214)	9	соединения меди, железа, нефтепродукты, АСПАВ	7	нефтепродукты, соединения меди, железа
г. Ханты-Мансийск (9)	17	соединения меди, марганца, железа, азот нитритный	10	соединения марганца, меди, железа

*ЛООВ – легкоокисляемые органические вещества, определяемые по $БПК_5$;
** прочерк означает отсутствие случаев ЭВЗ; ***ХПК – химическое потребление кислорода (показатель содержания в воде трудноокисляемых органических веществ).

Таблица 3

Характеристика высокого и экстремально высокого уровней загрязненности воды крупных притоков р. Обь в 2000-2010 гг.

Река	Высокий уровень		Экстремально высокий уровень	
	повторяемость	загрязняющее вещество	повторяемость	загрязняющее вещество
Бия	3	соединения ртути, кадмия, меди	1	соединения кадмия
Алей	5	соединения ртути, азот нитритный, нефтепродукты, ЛООВ*	3	соединения кадмия, ртути, нефтепродукты
Барнаулка	4	соединения кадмия, ртути, нефтепродукты	1	соединения ртути
Иня	41	соединения цинка, кадмия, ртути, азот нитритный, нефтепродукты, формальдегид	2	соединения кадмия, свинца
Томь	31	нефтепродукты, азот нитритный, соединения кадмия, цинка, ртути, меди, формальдегид, ЛООВ, азот аммонийный	11	нефтепродукты, соединения кадмия, молибдена, меди, азот аммонийный
Шегарка	1	азот нитритный	1	нефтепродукты
Чулым	93	соединения кадмия, алюминия, цинка, марганца, ЛООВ	10	соединения кадмия, нефтепродукты
Чая	2	азот нитритный, нефтепродукты	1	нефтепродукты
Кеть	4	соединения железа, марганца, нефтепродукты	–**	–
Парабель	2	нефтепродукты	–	–
Васюган	3	нефтепродукты	–	–
Тым	6	нефтепродукты, азот аммонийный	–	–
Вах	37	соединения железа, меди, цинка, марганца, нефтепродукты	14	соединения меди, железа, марганца
Большой Юган	20	соединения цинка, меди, железа, никеля, марганца, азот аммонийный, азот нитритный, нефтепродукты	8	соединения меди, марганца, железа
Назым	36	соединения цинка, железа, меди, марганца	10	соединения меди
Казым	43	соединения железа, меди, марганца, нефтепродукты, ЛООВ	11	соединения марганца, железа, меди, нефтепродукты
Северная Сосьва	50	соединения цинка, меди, марганца, железа, ЛООВ, нефтепродукты	33	соединения меди, марганца, цинка, железа, нефтепродукты
Сыня	30	соединения цинка, железа, нефтепродукты	—	–
Собь	51	соединения цинка, марганца, меди, нефтепродукты	5	соединения марганца, цинка
Полуй	91	соединения железа, цинка, марганца, меди, нефтепродукты, фенолы	94	соединения марганца, меди, нефтепродукты

*ЛООВ — легкоокисляемые органические вещества, определяемые по $БПК_5$.

** Прочерк означает, что случаев ЭВЗ не было.

мельные, водные и биологические ресурсы. Изменения затрагивают все компоненты водных экосистем и могут способствовать развитию в них чрезвычайных экологических ситуаций. Обнаружить происходящие изменения можно по изучению уровня загрязненности воды рек. Наглядным проявлением таких изменений является возникновение и увеличение повторяемости случаев ВЗ и ЭВЗ воды по одному или нескольким приоритетным загрязняющим веществам.

На основе анализа многолетней режимной гидрохимической информации ГСН исследована повторяемость возникновения случаев ВЗ и ЭВЗ воды в реках Обь, Иртыш и их притоках первого порядка. Выявлено, что для большинства рек Обь-Иртышского бассейна она продолжает оставаться достаточно высокой.

Причиной возникновения высокого и экстремально высокого уровня загрязненности водной среды р. Обь и ее притоков стало высокое содержание в водной сре-

де соединений марганца и цинка, нефтепродуктов, а также снижение концентрации растворенного в воде кислорода. Для р. Иртыш и ее притоков чаще всего случаи ВЗ и ЭВЗ отмечались по соединения марганца, меди, цинка и нефтепродуктам.

Таким образом, оценка уровня загрязненности водной среды и выявление перечня критических загрязняющих веществ из широкого круга органических и неорганических соединений, поступающих в водотоки Обь-Иртышского бассейна в силу разнообразия хозяйственной деятельности, является одной из приоритетных задач в области охраны окружающей среды. Это позволит проводить оценку изменчивости состояния водных объектов и качества вод с учетом их региональных особенностей и меняющейся антропогенной нагрузки.

Понимание этой стороны проблемы делает очевидным необходимость корректировки наблюдений за состоянием водных объектов в регионе, что может повысить эффективность водоохранных мероприятий, направленных на улучшение экологического состояния водных экосистем в бассейнах рек Обь и Иртыш.

Литература

1. Никаноров А.М. Пресноводные экосистемы в импактных районах России. / А.М. Никаноров, В.А. Брызгало. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2006. 275 с.
2. Западная Сибирь. / Отв.ред. Г.Д.Рихтер. М.: АН СССР, 1963. 488 с.
3. Винокуров Ю.И. Проблемы формирования и рационального использования водных ресурсов Обь-Иртышского бассейна / Ю.И. Винокуров, А.В. Пузанов, Д.М. Безматерных, В.П. Галахов, А.Т. Зиновьев, В.В. Кириллов, Б.А. Красноярова, Т.С. Папина, Ю.М. Цимбалей // XIV Съезд Русского географического общества. Книга 3. Климат, Мировой океан и воды суши. СПб.: Изд-во РГО, 2010. С. 135-138.
4. Доманицкий А.П. Реки и озера Советского Союза (справочные данные) / А.П. Доманицкий,

Таблица 4

Характеристика высокого и экстремально высокого уровней загрязненности воды крупных притоков р. Иртыш в 2000-2010 гг

Река	Высокий уровень		Экстремально высокий уровень	
	повторяемость	загрязняющее вещество	повторяемость	загрязняющее вещество
Омь	88	соединения марганца, меди, ртути, цинка, нефтепродукты, азот нитритный, азот аммонийный, ХПК*	77	соединения марганца, меди, ртути
Тара	17	соединения цинка, меди, марганца	12	соединения марганца
Уй	61	соединения марганца, цинка, меди, азот нитритный, азот аммонийный, ЛООВ**	29	соединения марганца, меди, нефтепродукты
Шиш	6	соединения цинка, меди, железа	2	соединения марганца, нефтепродукты
Ишим	83	соединения марганца, цинка, никеля, меди, железа, нефтепродукты, азот нитритный, ЛООВ	9	соединения меди, никеля марганца, цинка, нефтепродукты
Вагай	25	соединения марганца, цинка, железа меди, азот нитритный, нефтепродукты, ЛООВ	20	соединения марганца, меди, нефтепродукты
Тобол	199	соединения марганца, цинка, меди, мышьяка, железа, азот нитритный, нефтепродукты, ХПК, азот аммонийный, фенолы	101	соединения марганца, цинка, меди, нефтепродукты, азот нитритный, фенолы
Туртас	14	соединения железа, меди, цинка, нефтепродукты, азот нитритный	2	соединения цинка, кадмия
Демьянка	27	соединения цинка, марганца, никеля, меди, азот нитритный, нефтепродукты	10	соединения марганца, меди, цинка, нефтепродукты
Конда	70	соединения железа, марганца, меди, цинка, нефтепродукты	20	соединения железа, меди, марганца, нефтепродукты

*ХПК – химическое потребление кислорода (показатель содержания в воде трудноокисляемых органических веществ);

**ЛООВ – легкоокисляемые органические вещества, определяемые по $БПК_5$.

Р.Г. Дубровина, А.И. Исаева. Под ред. А.А. Соколова. Л.: Гидрометеоиздат. 1971. 104 с.
5. Булатов В.И. Реабилитация загрязнённых территорий Обь-Иртышского бассейна // Общественный Форум-Диалог: Атомная энергия, общество, безопасность. СПб.: Рос.Зелёный крест, 2008. С. 124-140.
6. Попков В.К. Оценка степени антропогенной нагрузки на речные экосистемы бассейна Средней Оби / В.К. Попков, А.И. Рузанова // Тез. докл. регион. конф. «Проблемы экологии Томской области. Экология производства, экологический мониторинг». Томск: Изд-во Томского гос.ун-та, 1992. Т. 2. С. 56-57.
7. Ежегодники: «Качество поверхностных вод РФ» (за 2000-2010 гг.) / Под ред. А.М.Никанорова. Ростов-на-Дону: Изд-во ФГБУ «ГХИ», 2001-2011.
8. Леонова Г.А. Сравнительная оценка экологического состояния водоемов нефтегазодобывающих регионов (север Западной Сибири) и фоновых территорий (Алтайский край) / Г.А. Леонова, Б.Л. Щербов, В.Д. Страховенкова, Г.Н. Аношин // Материалы Второй всерос. конф. «Экологический риск». Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2001. С. 252-255.
9. Никаноров А. М. Реки России в условиях чрезвычайных экологических ситуаций / А.М.Никаноров, В.А.Брызгало, О.С.Решетняк. Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2012. 308 с.

O.S. Reshetnyak, V.A. Bryzgalo, L.S. Kosmenko

REGIONAL FEATURES OF ACUTE POLLUTION OF RIVERS OF THE OB-IRTYSH BASIN

A pollution level of water objects of the Ob-Irtysh basin was estimated based on long-term hydrochemical regime data collected by the Government monitoring service. It was shown that high and acute levels of pollution are frequent along the Ob and Irtysh rivers and their streams of first order. Generally it is pollution by high concentrations of copper, manganese, zinc and oil-products.

Key words: rivers of the Ob-Irtysh basin, acute water pollution, pollutants

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ УРОВНЯ **КАСПИЙСКОГО МОРЯ** на УСТОЙЧИВОСТЬ РЯДА ЭЛЕМЕНТОВ ЭКОСИСТЕМЫ ЕГО СЕВЕРНОГО РЕГИОНА

Проанализирована матрица данных, составленная по литературным и фондовым материалам, в которую по годам с 1935 по 2005 гг. включены среднегодовые значения климатических, гидрологических, гидрохимических и биологических показателей состояния природной среды Северного Каспия (всего 119 показателей). В результате получены зависимости изменения ряда показателей фито- и зоопланктона, некоторых видов макрозообентоса, являющихся кормовыми объектами ценных промысловых рыб, осетровые рыбы, от уровня моря.

Введение

За время регулярных инструментальных наблюдений, которые ведутся с 1837 г., уровень Каспийского моря был подвержен значительным колебаниям. Целью настоящего исследования является установление воздействия изменения уровня Каспийского моря на видовой состав, динамику, стабильность и разнообразие водных экосистем. Для этого с использованием расчетов коэффициентов парной корреляции (*r*) проанализирована матрица данных, составленная по литературным и фондовым материалам, в которую по годам с 1935 по 2005 гг. включены среднегодовые значения климатических, гидрологических, гидрохимических и биологических показателей состояния природной среды Северного Каспия (всего 119 показателей). В результате получены зависимости изменения ряда показателей фито- и зоопланктона, некоторых видов макрозообентоса, являющихся кормовыми объектами ценных промысловых и осетровых рыб от уровня моря.

Н.Н. Митина*,
доктор географических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук; заместитель заведующего кафедрой «Отраслевое и природно-ресурсное управление» факультета Государственного управления, профессор кафедры, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

*Адрес для корреспонденции: natalia_mitina@mail.ru

Результаты и их обсуждение

Воздействие изменения уровня моря на гидрохимию и биологическую продуктивность вод

За период 1978-2002 гг. значимо сократилось количество загрязняющих веществ, выносимых Волгой, что объясняется спадом производства. За 1938-1987 гг. количество биогенов (фосфатов и кремния), выносимых реками, также сократилось (*табл. 1*), что связано с зарегулированием стока, при котором значительная часть загрязняющих веществ оседает на дне водохранилищ, а также общим снижением стока и скорости течения Волги. По данным 1978-2001 гг. обнаружены значимые отрицательные корреляции уровня моря с растворенными в воде биогенами в январе: PO_4 (r = -0,5 для при f = 24 P = 0,99), Si (r = -0,66 для при f = 24 P = 0,99), NH_4 (r = — 0,6 при f = 22 для P = 0,99), с загрязняющими веществами — содержанием фенолов в воде летом в июле (r = -0,5 при f = 22 P = 0,99) и зимой в январе (r = -0,7 при f = 18 P = 0,99), что указывает на эффект разбавления этих веществ при повышении уровня моря. Среднегодовые показатели изменения за данный период солености (r = -0,0), pH (r = -0,1), содержания растворенного кислорода (r = -0,1) с уровнем моря достоверно не связаны.

Вслед за общим падением уровня моря и сокращением биогенов за период 1934-2004 гг. значимо сокращается первичная продукция открытого моря и прибрежных вод Северного Каспия, биомасса фитопланктона, в частности, диатомовых водорослей, развитие которых нуждается в кремнии (*табл. 1*, *рис. 1*). Эта тенденция сохранилась и в период повышения уровня моря, вероятно, в связи с зарегулированием сто-

Таблица 1

Динамика показателей компонентов подводных природных комплексов Каспийского моря за период конца XIX — начала XXI вв.

Показатель	*r* показатель — годы	Период наблюдений, годы	f — число степеней свободы = m — 2	P = доверительная вероятность
Многолетние изменения количества кремния в Северном Каспии (тыс. т), апрель-июнь	-0,66	1938-1987	21	0,99
Многолетние изменения выноса фосфатов с волжскими водами в половодье в Северный Каспий (тыс. т), апрель-июнь	-0,59	1936-1978	37	0,99
Сток фосфатов за год, (Р, тыс. т)	-0,6	1949-1969	23	0,99
Первичная продукция открытого моря Северного Каспия (O_2 мл/л/сут), июнь-август	-0,66	1977-2000	19	0,99
Среднегодовая биомасса фитопланктона (г/м^3) Северного Каспия	-0,54	1934-2004	31	0,95
Первичная продукция фитопланктона (глюкоза, млн. т/мес.) Северного Каспия, август	-0,49	1936-1978	32	0,99
Биомасса диатомовых водорослей (г/м^3) Северного Каспия, июнь	-0,6	1936-2002	18	0,99
Биомасса диатомовых водорослей (г/м^3) Северного Каспия, август	-0,47	1934-1986	20	0,95
Биомасса зоопланктона (мг/м$^{3)}$ западной части Северного Каспия, июнь	0,49	1933-1988	75	0,99
Среднегодовая биомасса зообентоса (г/м^2) Северного Каспия	0,38	1935-2006	64	0,99
Среднегодовая биомасса зообентоса (г/м^2) западной части Северного Каспия	0,48	1935-2005	58	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (моллюски, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,48	1935-1984	42	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (дрейссена, г/м^2) восточной части Северного Каспия, июнь	-0,5	1935-1987	42	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (дидакна, г/м^2) восточной части Северного Каспия, июнь	0,52	1935-1987	42	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (олигохеты, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,72	1935-1987	42	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (все черви, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,73	1935-1987	42	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (ракообразные, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,8	1935-1987	42	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных и солоноватоводных форм бентоса (все группы, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,68	1935-1987	42	0,99
Среднегодовая биомасса бентоса (тыс. т) Северного Каспия, июнь	-0,6	1930-2004	10	0,95
Среднегодовая биомасса морских форм бентоса (моллюски, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,49	1935-2003	44	0,99

Среднегодовая биомасса морских форм бентоса (черви — нереис, г/м^2) восточной части Северного Каспия, июнь	0,83	1957-1987	39	0,99
Среднегодовая биомасса морских форм бентоса (все группы, г/м^2) западной части Северного Каспия, июнь	0,52	1935-2004	44	0,99
Улов полупроходных рыб (вобла, тыс.т) в Северном Каспии	-0,82	1933-1989	54	0,99
Улов полупроходных рыб (судак, тыс. т) в Северном Каспии	-0,9	1932-1989	56	0,99
Среднегодовая биомасса средиземноморских соленолюбивых видов (нереис, абра, паранестодерма, г/м^2) — кормовой базы взрослых осетровых рыб	0,74	1935-1971	31	0,99
Среднегодовая биомасса прибрежных слабосолоновато-водных и эвригалинных видов (хирономиды, амфаретиды, олигохеты, ракообразные, г/м^2) — кормовой базы леща, молоди воблы, молоди осетровых рыб	0,71	1933-1974	31	0,99
Площадь нерестилищ осетра на Нижней Волге (га)	-0,97	1938-1990	31	0,99
Численность (тыс. шт.) нерестового стада осетровых (севрюга — Волга, тыс. шт.) в Северном Каспии	0,44	1965-1990	24	0,95
Количество производителей севрюги (тыс. шт.), пропущенных за год на нерестилища Нижней Волги	0,67	1962-1990	27	0,99
Улов осетровых рыб в Каспийском море (Иран, тыс. т/год)	0,59	1929-1998	68	0,99
Добыча осетровых рыб в Каспийском бассейне (без Ирана, тыс. т)	-0,32	1898-2003	100	0,99

ка Волги и заменой реофильных видов на лимнофильные.

Многолетняя динамика биомассы зообентоса северной части Каспийского моря

В Каспийском море к бентосу относятся 502 вида, среди них по числу видов доминируют моллюски (119 видов), амфиподы (74) и олигохеты (31 вид). Среди видов донных беспозвоночных, появившихся в Каспийском море в последнем столетии, наибольшее развитие получили полихеты *Nereis diversicolor*, двустворчатые моллюски *Abra ovata* и *Mytilaster lineatus*. После преднамеренного вселения в 1939-1948 гг. они сформировали многочисленные популяции и существенно изменили структуру донных сообществ Каспия. Большинство мелких полихет (*Ampharete*) собирают частицы растительного детрита с поверхности грунта или отцеживают их из придонного слоя воды. Крупные полихеты (*Nereis)* всеядны, поглощают поверхностный слой осадка вместе с остатками водорослей и мелкими животными. Донные ракообразные (*Amphipoda*, *Cumacea*, *Mysidae*) питаются водорослями и детритом. Многие виды обнаруживают приуроченность к определенным типам грунта. Например, *Didacna trigonoides* образует поселения наибольшей плотности на ракушечных и илисто-ракушечных грунтах, а моллюски *Abra* и *Cerasroderma*, полихеты *Nereis* широко распространены на грунтах с примесью ила. Массовое развитие большинства видов пресноводного и автохтонного комплексов наблюдается в северной части моря на глубинах до 6 м, а их наибольшая биомасса приурочена к устьевым областям рек [1].

Б.М. Малашенков, кандидат географических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук, доцент кафедры «Отраслевое и природно-ресурсное управление» факультета Государственного управления ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Тренд динамики биомассы бентоса и его разновидностей был неоднородным и зависел от изменений уровня моря. На *рис. 2* тренд динамики биомассы бентоса в зависимости от уровня Каспия показывает, что данные два показателя находятся в противофазе, но при этом $r = -0,2$. В период стабилизации уровня моря в Северном Каспии было отмечено уменьшение биомассы бентоса. За период снижения уровня моря 1935-1987 гг. в целом возросло количество как прибрежных и солоноватоводных, так и морских форм бентоса, особенно червей и, в частности, нереиса (*табл. 1*).

Рис. 1. Изменение биомассы фитопланктона в Северном Каспии за 1934-2004 гг.

В распределении общего бентоса между западными и восточными пастбищами приоритет имел западный район, и если в 1973-1977 гг. количественные показатели в развитии донных беспозвоночных на западе были почти в два раза выше, то в период повышения уровня моря эта разница увеличилась до четырех раз (*рис. 3*).

Тренд биомассы зоопланктона изменялся так же, как и тренд биомассы зообентоса, т.е. в зависимости от уровня моря с общей тенденцией к повышению в 90-е годы XX века (*табл. 1*, *рис. 4*).

Данная взаимозависимость указывает, с одной стороны, на сложность трофической сети Северного Каспия, а с другой — на преобладание в биомассе зоопланктона в июне видов зообентоса, находящихся на ранней (планктонной) стадии развития.

Ключевые слова: изменение уровня Каспийского моря, динамика сообществ, фитопланктон, зоопланктон, макрозообентос, ценные промысловые рыбы, осетровые рыбы

Многолетняя динамика ихтиофауны в Каспийском море

За исторический период 1913-1998 гг. сократились уловы всех видов рыб, исключая уловы осетровых рыб в Иране (*табл. 1*). Значительно сократились площади нерестилищ осетровых рыб, при этом выросли кормовые ресурсы как осетровых рыб, так и полупроходных видов (*табл. 1*). При сопоставлении биомассы бентоса и уловов осетровых рыб мы получили значимые положительные корреляции (r = 0,47 для P = 0,99), при этом смещая показатели биомассы бентоса по отношению к уловам осетровых, корреляции возрастали до 0,699 при смещении биомассы бентоса на семь лет вперед, учитывая т.н. «волны жизни» (*рис. 5*).

Полученные результаты планируется использовать для разработки рекомендаций по рациональному использованию природных ресурсов и восстановления деградированных экосистем Каспийского моря.

Заключение

К числу важнейших воздействий, оказывающих влияние на стабильное экологическое состояние Каспийского моря, относится изменение его уровня. Отслежено три периода изменения уров-

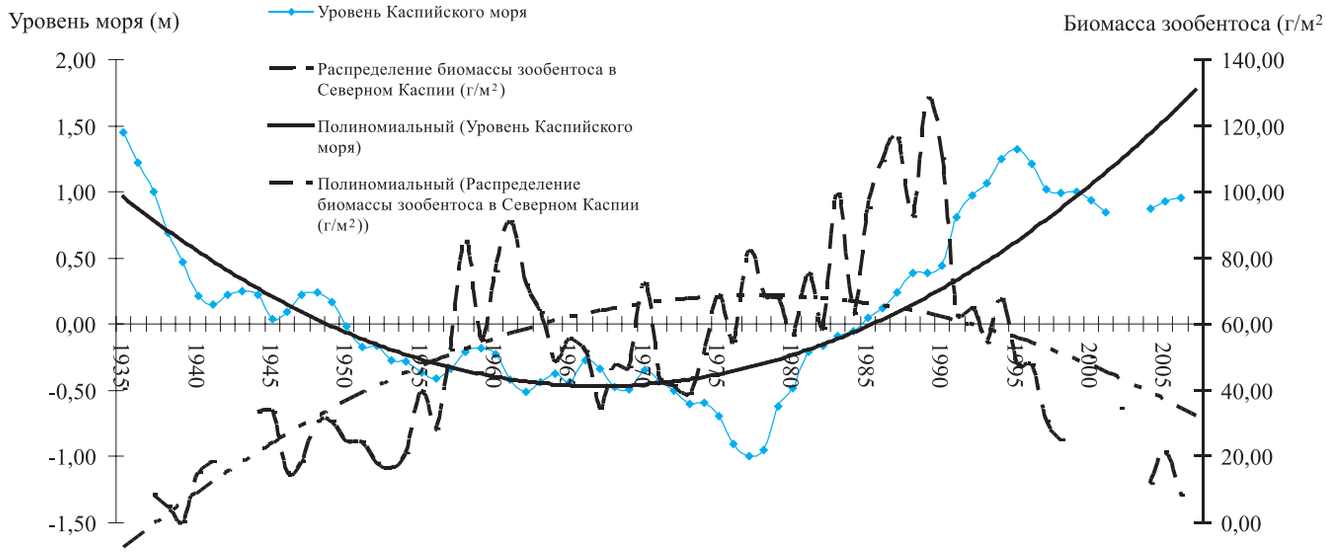


Рис. 2. Динамика биомассы зообентоса в Северном Каспии (г/м²) [2-4] и уровня Каспийского моря [5] по данным 1935-2005 гг.

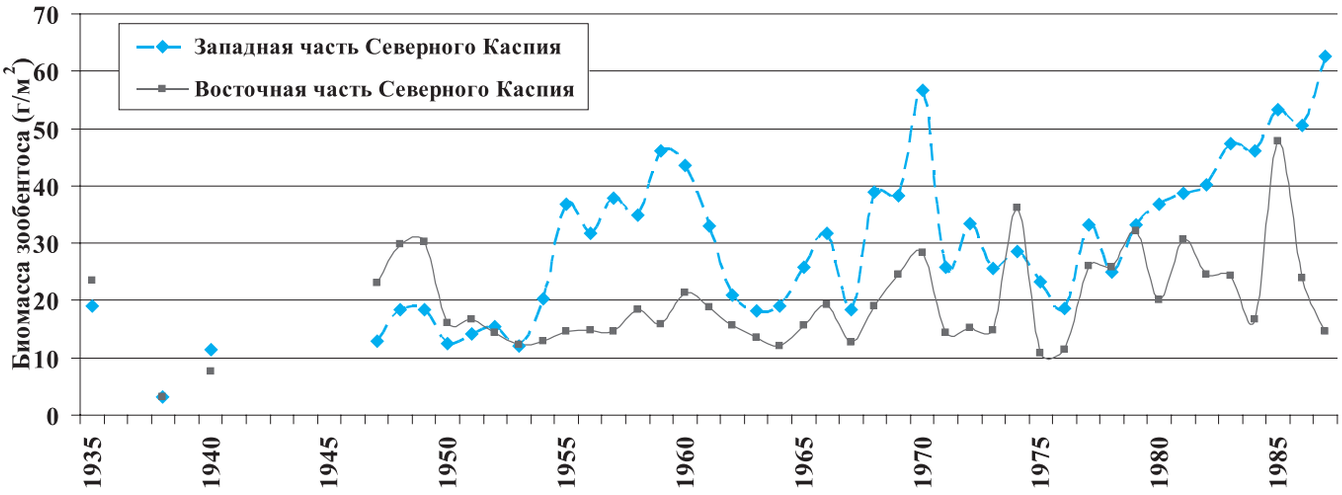


Рис. 3. Динамика биомассы (г/м^2) прибрежных и солоноватоводных форм зообентоса в западной и восточной частях Северного Каспия (июнь).

ня Каспия и вслед за ним — изменения качественного и количественного состава сообществ гидробионтов. Первый период, до 1933 г. — период относительной стабильности уровня моря, второй (1933-1977 гг.) — период понижения уровня во время заполнения водохранилищ, третий (с 1978 г.) — период колебательных движений с итоговым повышением уровня.

В период падения уровня Каспийского моря в 1933-1978 гг. и снижения биомассы фитопланктона биомасса зоопланктона значимо возрастает, а в период повышения уровня моря биомасса снижается (данные 1933-2005 гг.), что указывает на сложную, разветвленную трофическую сеть в Северном регионе Каспийского моря.

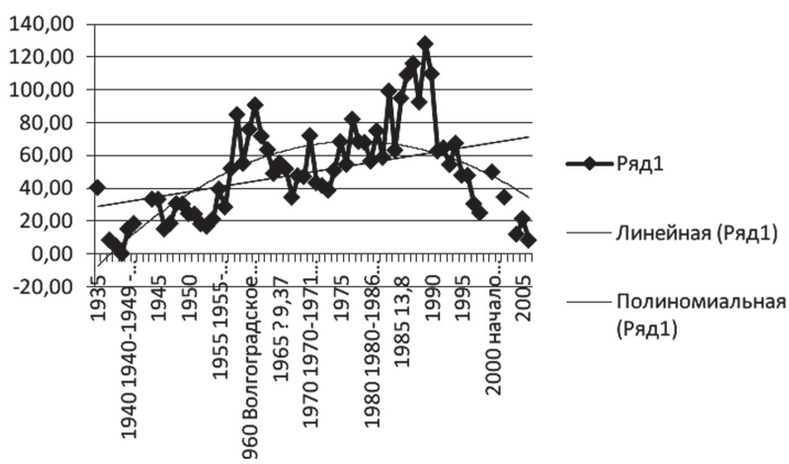


Рис. 4. Динамика биомассы зоопланктона северной части Каспийского моря.

Уровень Каспийского моря и биомасса бентоса Северного Каспия взаимозависимы и находятся в противофазе (данные 1935-2005 гг.). Тренд изменения биомассы зоопланктона соответствует тренду изменения биомассы зообентоса, показывая, что зоопланктон, в основном, относится к т.н. «временным представителям», т.е. к видам зообентоса, находящимся в июне в личиночной стадии развития.

Падение уровня моря не сказалось отрицательно на биомассе различных форм бентоса. Мы наблюдаем и в западной, и в восточной частях Северного Каспия увеличение биомассы как солоноватоводных, так и морских форм, за исключением двустворчатого моллюска дрейссены — показателя чистоты вод (данные 1935-2005 гг.). Особенно выросла биомасса червей как менее чувствительных к загрязнению вод видов и, в частности, нереиса, специально интродуцированного в качестве кормового вида ихтиофауны.

Кормовую базу ценных проходных и полупроходных видов рыб в значительной степени определяют представители зообентоса. В период падения уровня моря биомасса как соленолюбивых, так и прибрежных слабосолоноватоводных и эвригалинных кормовых видов в Северном Каспии значимо возросла (данные 1933-1974 гг.).

При сопоставлении биомассы бентоса и уловов осетровых рыб получены значимые положительные корреляции ($r = 0,47$ для $P = 0,99$), при этом учитывая т.н. «волны жизни», т.е. смещая показатели биомассы бен-

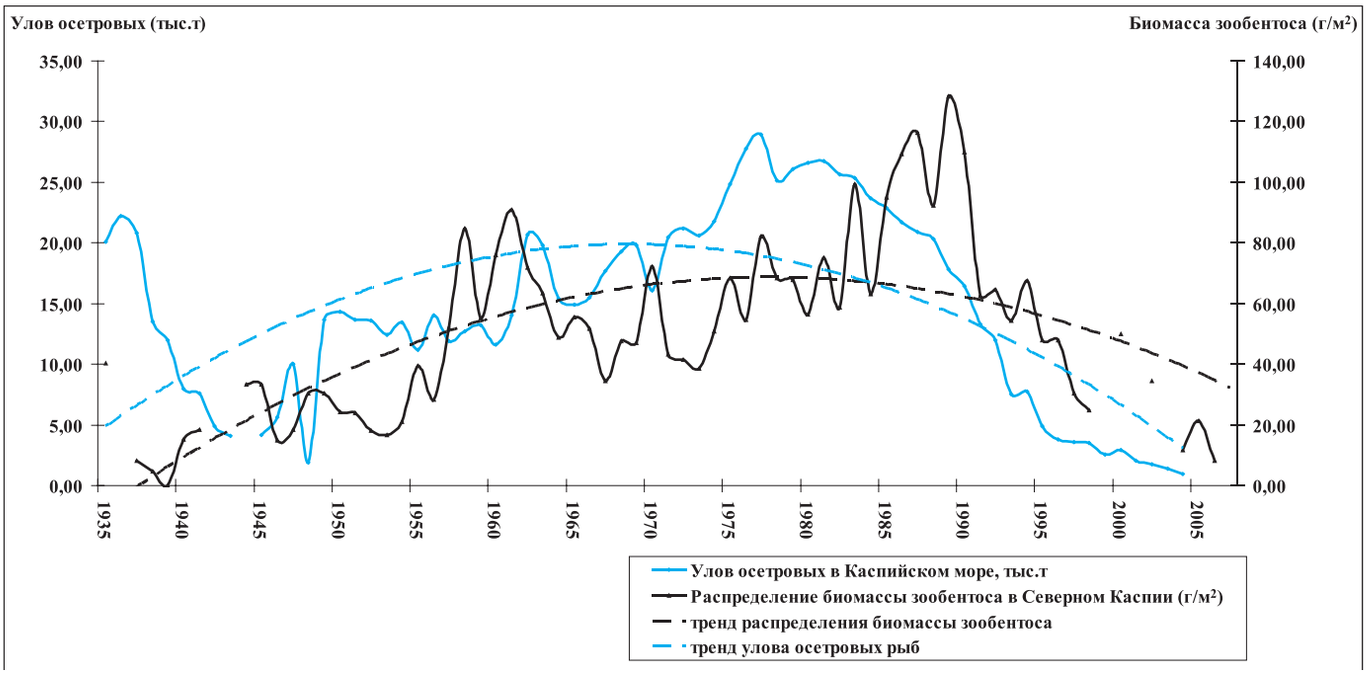


Рис. 5. Уловы осетровых рыб (тыс. т) и биомасса донных беспозвоночных, являющихся их кормовой базой (г/м²).

тоса по отношению к уловам осетровых на 7 лет, корреляции возрастали до r = 0,7 (P = 0,99), (данные 1928-2000 гг.). Получено, что чем обильнее пища производителей, тем обильнее их нерест, выше жизнестойкость половых продуктов, оплодотворенной икры и личинок, а через 6-8 лет, когда вылупившиеся из икры мальки достигнут промыслового возраста, соответственно, будет большим их промысловое стадо и их улов.

Литература

1. Яблонская Е. А. Влияние океанологических условий на формирование бентоса. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Каспийское море. Т. VI, Вып. 2. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности / Е. А. Яблонская, В. Ф. Осадчих СПб: Гидрометеоиздат, 1996. С. 263–278.

2. Атлас беспозвоночных Каспийского моря. М.: Пищ. пром., 1968.

3. Атлас основных кормовых организмов рыб Нижней Волги и Каспийского моря. — Астрахань: КаспНИРХ, 2002. 394 с.

4. Биологическая продуктивность Каспийского моря. М.: Наука, 1974. 245 с.

5. Фролов А. В. Моделирование многолетних колебаний уровня Каспийского моря: теория и приложения. М.: ГЕОС, 2003. 174 с.

N.N. Mitina, B.M. Malashenkov

INFLUENCE OF CHANGES OF THE CASPIAN SEA LEVEL ON RESISTANCE OF SOME COMPONENTS OF NORTH REGION ECOSYSTEM OF THE SEA

Data of literature and fund materials over a period of 1935-2005 years were analyzed. The data conclude 119 parameters such as climatic, hydrological, hydrochemical and biological annual average values for the North Caspian environmental. Dependences of parameters of some macrozoobenthos species which are food for commercially valuable fish on a sea level were revealed.

Key words: change of the Caspian Sea level, community dynamics, phytoplankton, zooplankton, macrozoobenthos, commercially valuable fish, sturgeons

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ и ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ на ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РЕК ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ г. Иркутска

Приводятся результаты исследования р. Ангары и рек ее бассейна, расположенных в районе промышленной зоны г. Иркутска. Выделены природные и антропогенные факторы, влияющие на трансформацию химического состава вод. Показаны изменения концентраций макрокомпонентов и биогенных элементов в пространственно-временном цикле.

В.И. Алиева*,
кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
Н.А. Загорулько,
младший научный сотрудник, ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Введение

В эпоху техногенеза наиболее остро встает проблема сохранения качества поверхностных пресных вод. Особенно это относится к территориям, на которых расположены крупные городские агломерации с широко развитыми аграрно-промышленными комплексами.

Восточная Сибирь является одним из богатейших регионов по запасам пресных водных ресурсов не только в России, но и в мире. Однако, антропогенная нагрузка на реки региона на протяжении последнего столетия постоянно возрастает, приводя к негативным изменениям окружающей среды. Город Иркутск, являясь наиболее крупным промышленным центром Восточной Сибири, в котором сосредоточена значительная часть населения Иркутской области, расположен на берегу р. Ангары. Гидрохимический состав реки определяется, главным образом, стоком слабоминерализованных чистейших вод оз. Байкал. Изменение первоначального (байкальского) состава вод р. Ангары происходит под воздействием ряда природных факторов, таких как влияние притоков, атмосферных осадков и поступление грунтовых вод. Значительный вклад в гидрохимический состав реки вносит и антропогенная составляющая — промышленные и бытовые сточные воды городских агломераций, поверхностный сток с сельскохозяйственных угодий и др. В связи с этим, целью работы является изучение природной и антропогенной составляющих современного химического состава вод р. Ангары и ее притоков в зоне влияния агломерации г. Иркутска в пространственно-временном аспекте.

*Адрес для корреспонденции: alieva@igc.irk.ru

Материалы и методы исследования

В работе анализируются результаты гидрохимических исследований водотоков, расположенных в г. Иркутске и на прилегающей к нему территории, полученные в 2008 г. Отбор проб проводился на станциях, размещенных до и после источников техногенного воздействия в различные гидрологические фазы (зимняя межень, весеннее половодье, летняя и осенняя межень). Основными водными объектами выделенного района являются р. Ангара, созданное на ней Иркутское вдхр., правобережный приток Ангары — р. Ушаковка, левобережный — р. Иркут, а также реки Олха и Кая (притоки р. Иркут). Иркутское вдхр., расположенное выше промышленной зоны г. Иркутска, является участком р. Ангары, в меньшей степени подверженным техногенному воздействию от промышленных предприятий и принято нами за условно фоно-

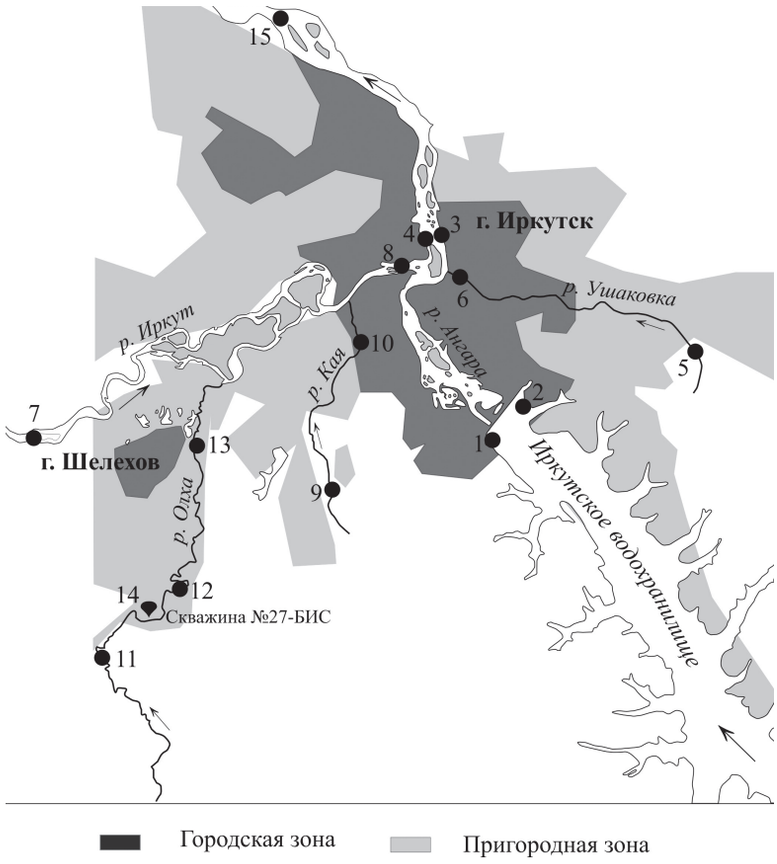


Рис. 1. Карта-схема отбора проб.

вый объект. Нами также опробована вода из скважины №27-БИС, расположенной на берегу р. Олха. Поступление минеральной воды в указанный водоток можно рассматривать как модель при оценке вклада грунтовых вод в гидрохимический состав реки. Район исследований и станции отбора проб приведены на *рис. 1*.

Определение компонентного состава вод (HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, PO_4^{-3}, F^-) проведено с использованием стандартных методик [1] в аккредитованном аналитическом секторе ИГХ СО РАН.

Ключевые слова:
р. Ангара, гидрохимический состав, природные и техногенные факторы

Результаты и их обсуждение

Макрокомпонентный состав

По химическому составу воды всех опробуемых водотоков гидрокарбонатные кальциевые. По величине pH они относятся к группе нейтральных вод при незначительных изменениях в течение года. Минимальные значения pH определены в марте в водах рек Иркут и Ушаковка, смещенные в область слабокислых вод (до 6,1). Величины минерализации вод рек Ушаковка и Ангара близки между собой, в то время как для вод рек Иркут, Олха и Кая их значения более высокие (*табл. 1*).

При сравнении результатов гидрохимических наблюдений современного периода с данными, полученными в 1959 г. [2], установлено, что степень различий этих двух выборок в большей мере определяется природными факторами формирования состава вод. Наибольший вклад природной составляющей установлен для вод р. Олха. Повышение концентраций главных ионов определено на участке реки (точка наблюдений №12 на *рис. 1*) не подверженном воздействию промышленной зоны, и связано с поступлением высокоминерализованных подземных вод из скважины №27-БИС («Иркутская») в ее долине. В какой-то степени выявленные изменения гидрохимического состава реки нельзя назвать природными, т.к. подземная вода постоянно поступает из скважины организованного забора. Промышленный розлив воды «Иркутская» начался в 1968 г., когда была пробурена скважина глубиной 310 м, из которой на поверхность поднимается вода сбалансированного минерального состава. Вода, отобранная из скважины хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатная натриево-кальциевая. Результаты анализа проб воды р. Олха, отобранных до и после скважины (точки наблюдений №11 и №12 на *рис. 1*) в августе, показывают увеличение концентраций (мг/дм^3) HCO_3^- (от 61 до 74), Cl^- (от 1,4 до 2,5), SO_4^{2-} (от 6 до 18), Ca^{2+} (от 13,2 до 16,3) и Na^+ (от 2,32 до 3,67). Далее их содержание несколько снижается, оставаясь повышенными до впадения в р. Иркут.

Существенный вклад в увеличение концентраций главных ионов вносит антропогенная составляющая — в точках отбора проб, расположенных в черте города, большинство рассматриваемых компонентов, как и величина минерализации, имеют более высокие значения. Максимальные изменения, возникшие вследствие антропогенного воздействия, установлены для вод р. Кая. На участке реки, находящемся в городской зоне, во все периоды опробования наблюдается увеличение концентраций всех главных ионов. Наиболее значимые изменения установлены для сульфатов, гидрокарбонатов и натрия (*табл. 1*).

В гидрохимическом составе вод изучаемых водотоков наблюдаются и сезонные изменения. В период межени, характеризу-

Таблица 1

Среднее содержание макрокомпонентов (мг/дм^3) в воде водотоков г. Иркутска и прилегающих к нему территорий

Водоток	№ точки*	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	TDS
Иркутское вдхр.	1	70	0,7	5,7	16	3,2	3,6	0,98	98
	2	67	0,7	6,2	15	3,6	3,5	1,00	100
р. Ангара	3	69	0,9	6,2	16	3,5	3,7	1,13	100
	4	92	3,8	12,9	22	6,0	5,4	1,40	144
р. Ушаковка	5	88	0,7	12,3	18	7,3	3,1	0,64	130
	6	92	5,1	20,0	20	8,5	6,8	1,02	155
р. Иркут	7	110	0,9	16,3	29	7,3	2,9	1,79	169
	8	117	3,2	18,9	32	7,6	4,5	1,96	186
р. Кая	9	168	6,4	12,0	34	14,4	6,5	1,76	245
	10	197	20,7	35,5	47	19,5	9,1	3,60	334
р. Олха	11	107	5,3	28,5	27	10,2	5,7	1,47	187
	13	121	7,5	32,0	31	11,2	7,5	1,52	213
Скважина (п. Олха)	14	268	152,2	360,1	196	13,9	117,0	2,66	1111

* точки соответствуют обозначениям на *рис. 1.*

ющийся наиболее низким уровнем воды в водотоке при минимальном притоке воды с водосборной площади, преобладающее значение имеют подземные воды. В этот период содержание всех макрокомпонентов, как и величина минерализации, повышается. Особенно это выражено для вод р. Олха, минерализация которых в марте достигала 377 мг/дм^3. С началом весеннего половодья в воде реки происходит резкое снижение минерализации (средняя величина 108 мг/дм^3), обусловленное таянием снегов. С августа поверхностный сток в реку уменьшается, расходы воды падают, а содержание главных ионов начинает неуклонно расти вплоть до зимнего максимума (минерализация в августе составляет 154 мг/дм^3, в октябре — 172 мг/дм^3).

Повышение минерализации в реках Иркут и Ушаковка на незагрязненных участках начинается с августа, резко возрастает в октябре и достигает максимальных значений в марте (р. Иркут — с 127 до 202 мг/дм^3, р. Ушаковка — с 92 до 185 мг/дм^3). В апреле, с поступлением в реку талых снеговых вод, минерализация начинает падать (169 и 125 мг/дм^3, соответственно).

В пробах воды р. Ангары, отобранных в районе непосредственного влияния промышленной зоны г. Иркутска, наблюдается увеличение минерализации по сравнению с водами Иркутского вдхр. Этот участок р. Ангара характеризуется неоднородностью состава вод по поперечному сечению, что вызвано влиянием р. Иркут и поддерживается цепью островов на большом протяжении. Нами установлена прямая зависимость между изменениями концентраций главных ионов в устье р. Иркут и по левому берегу р. Ангары после его впадения. Вклад бокового притока в р. Ангару по правому берегу менее значителен, гидрохимический состав остается собственным составом реки. Это подтверждает и анализ полученных нами данных, указывающий на схожесть ионного состава вод правого берега Ангары с р. Ушаковка. Из вышесказанного следует, что повышенные концентрации макрокомпонентов у правого берега р. Ангары относительно Иркутского вдхр. связаны, в основном, с техногенной эмиссией.

Наибольшие изменения в составе р. Ангары характерны для сульфат-иона. Среднее содержание SO_4^{2-} вдоль правого берега реки за весь период исследований составило 5,6 мг/дм^3, левого — 9,9 мг/дм^3. По левому берегу р. Ангары, после впадения в нее р. Иркут, в воды реки поступают сточные воды авиационного завода, в которых концентрация SO_4^{2-} составляет 22 мг/дм^3, Ca^{2+} — 30,5 мг/дм^3 [3]. Ранее на примере сточных вод предприятия «Усольехимпром», содержащих большие количества хлора, натрия и сульфатов нами исследовано влияние сосредоточенного техногенного источника на гидрохимический состав р. Ангары. Установлено, что благодаря высокой самоочищающей

способности р. Ангары, связанной с особенностями гидрологического и гидрохимического режимов, значительные концентрации загрязняющих веществ снижаются до первоначального уровня на расстоянии не более 5 км ниже по течению [4]. Это дает основание предполагать, что увеличение концентраций SO_4^{2-} (9,1 мг/дм^3) и Ca^{2+} (17,7 мг/дм^3) в воде р. Ангары на участке после воздействия на нее техногенной нагрузки (точка наблюдений №15), по сравнению с Иркутским вдхр. вызвано, главным образом, влиянием р. Иркут.

Биогенные элементы

Содержание азота и фосфора является более характерным показателем загрязнения вод от городских очистных сооружений, а также от поверхностного стока с садоводческих участков и животноводческих комплексов. По присутствию в воде форм азота, являющихся продуктом процесса превращения органических азотсодержащих веществ в неорганические, можно говорить о хозяйственно-бытовом загрязнении. Значительные количества иона аммония преимущественно связаны с разложением мочевины $CO(NH_2)_2$. Обогащение вод азотом и фосфором, стимулирующих рост растений в водоеме, ведет к постепенному эвтрофированию водоемов.

В притоках содержание большинства биогенных элементов выше, чем в р. Ангаре и Иркутском вдхр., воды которого являются наиболее «чистыми» по этим показателям (*табл. 2*). В городской зоне концентрации всех форм азота в воде р. Ангары увеличиваются. Наиболее существенные изменения характерны для аммонийного азота. Концентрации NH_4^+ в апреле изменяются от 0,003 до 0,039 мг/дм^3, в августе и октябре — от 0,004 до 0,035 мг/дм^3 и от 0,006 до 0,053 мг/дм^3, соответственно.

Увеличение концентраций азота и фосфора в городской зоне отмечено как в р. Ангаре, так и в ее притоках. Наибольшую техногенную нагрузку, полученную вследствие увеличения содержания биогенных элементов, принимает на себя небольшой водоток — р. Кая, в пойму которой на протяжении нескольких лет происходит несанкционированный выброс отходов из канализационного коллектора. Повышение концентраций биогенных элементов, как и макрокомпонентов, по течению реки составляет 1-2 порядка (*табл. 2*). Значительные изменения состава вод р. Кая отмечены в летне-осенний период при максимальном поверхностном стоке с сельскохозяйственных и промышленных территорий. Так в октябре, по мере прохождения через город-

Таблица 2

Среднее содержание биогенных элементов (мг/дм^3) в воде водотоков г. Иркутска и прилегающих к нему территорий

Водоток	№ точки*	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	PO_4^{3-}	F^-
Иркутское вдхр.	1	0,16	0,003	0,005	0,018	0,20
	2	0,17	0,003	0,004	0,015	0,20
р. Ангара	3	0,28	0,004	0,032	0,018	0,20
	4	0,28	0,003	0,013	0,025	0,19
р. Ушаковка	5	0,46	0,004	0,080	0,056	0,12
	6	0,92	0,015	0,080	0,050	0,15
р. Иркут	7	0,58	0,006	0,030	0,023	0,15
	8	0,78	0,015	0,110	0,084	0,22
р. Кая	9	0,43	0,003	0,089	0,096	0,55
	10	0,96	0,084	0,170	0,180	0,63
р. Олха	11	0,53	0,008	0,057	0,027	0,30
	13	0,54	0,009	0,060	0,036	0,73
Скважина (п. Олха)	14	0,01	0,001	0,013	0,010	1,13

* точки соответствуют обозначениям на *рис. 1*.

скую зону, концентрация NO_3^- увеличивается от 0,40 до 1,32 мг/дм^3, NO_2^- — от 0,005 до 0,499 мг/дм^3, NH_4^+ — от 0,071 до 0,134 мг/дм^3. По сравнению с другими исследуемыми водотоками, в воде р. Кая на порядок повышено содержание фосфора, наибольшие концентрации PO_4^{3-} зафиксированы в марте. Увеличение содержания фосфора по течению реки связано с поступлением фосфоросодержащих минеральных веществ, которые используются в качестве удобрений на сельскохозяйственных угодьях, расположенных в долине реки.

Наибольшие концентрации фосфора определены для вод р. Иркут в подледный период. Отметим, что увеличение концентрации неорганических соединений фосфора в р. Иркут в зимнюю межень зафиксировано и в работе [2]. В этот же период в воде реки отмечены максимальные концентрации NO_3^- (1,40 мг/дм^3) и NH_4^+ (0,379 мг/дм^3). В летне-осенний период нашими исследованиями определена прямая зависимость изменения содержания биогенных элементов в воде р. Иркут от гидрохимического состава его притоков — рек Олха и Кая.

Основным источником загрязнения фтором рек Иркут и Олха является алюминиевый завод (г. Шелехово), выбросы которого при воздушном переносе распространяются на весь бассейн этих водотоков [5]. На территории промплощадки завода также происходит загрязнение подземных вод, а в период снеготаяния наблюдается поверхностный смыв загрязняющих веществ в р. Олха [6]. Наибольшие вариации концентраций F^- по длине изучаемых водотоков отмечены в р. Олха (*табл. 2*). Выявлено, что поступление F^- в эту реку происходит не только вследствие антропогенного воздействия, большие количества этого элемента содержат и минеральные воды бассейна реки. Концентрации фтора в воде р. Олха существенно повышается в районе скважины, понижаясь через 1 км до значений, определенных до впадения в нее подземных вод. В зоне влияния алюминиевого завода концентрация F^- в реке вновь увеличивается, оставаясь несколько повышенной до впадения её в р. Иркут. Максимально зафиксированное значение определено в марте, в период, когда преобладает подземное питание реки.

Наименьшие концентрации фтора определены в р. Ушаковка и могут быть объяснены особенностью питания реки, которое, главным образом, связано с поверхностным стоком при малой доле подземного питания [2]. Как талые, так и дождевые воды поступают в реку обедненные растворенными веществами.

Достаточно четко прослеживаются закономерности в сезонном распределении биогенных элементов на участках рек бассейна р. Ангары, не подверженных воздействию техногенных источников. В большинстве исследованных водотоков концентрации нитратного и нитритного азота повышаются в зимний период, при увеличении доли грунтового питания реки. Показательными являются сезонные изменения биогенных элементов в водах р. Олха. Максимальные концентрации в марте характерны для нитрат- и нитрит-ионов. В период снеготаяния концентрации NO_3^- и NO_2^- минимальны. Закономерное увеличение концентраций NH_4^+ наблюдается в августе-октябре при усилении процесса распада накопившегося за лето органического вещества [7]. Наименьшие концентрации общего фосфора в р. Олха отмечены в зимний период, а наибольшие — в летний, когда развитие фитопланктона и высшей водной растительности достигает своего максимума.

Сезонные изменения биогенных элементов в водах Иркутского вдхр. и р. Ангары можно сравнить с подобными процессами, происходящими в оз. Байкал. Как показано в работе [8], максимум содержания нитратного азота в поверхностной воде оз. Байкал приурочен к зимнему периоду, весной происходит резкое уменьшение его концентрации, которое несколько повышаются июне-июле. В августе содержание NO_3^- вновь понижается, сменяясь постепенным ростом в осенне-зимние месяцы. Такие вариации нитрат-иона в озере обусловлены, главным образом, сезонными явлениями в жизни фитопланктона [8]. Подобное распределение NO_3^- наблюдается в Иркутском вдхр. и в р. Ангаре. Исключение составляет увеличение концентраций NO_3^- в августе по левому индустриальному берегу р. Ангары. Наши исследования не обнаружили влияния вод р. Иркут на содержание нитрат-иона на этом участке р. Ангары, как это было показано для макрокомпонентного состава реки. Следовательно, повышенные концентрации NO_3^- в р. Ангаре являются следствием техногенного воздействия. Необходимо также отметить выявленное нами повышение концентрации NO_2^- в городской зоне Ангары во все сезоны года, что указывает на загрязнение водоема [7].

Заключение

По результатам проведенных исследований дана оценка современного гидрохимического состава вод р. Ангары и ее притоков в зоне влияния агломерации г. Иркутска. Установлено, что из всех исследованных рек воды р. Кая наиболее подвержены изменению под действием техногенной нагрузки. Вариации в составе вод рек Ангары, Олха, Иркут, Ушаковка зависят как от природных, так и антропогенных факторов. Изучение распределения макрокомпонентов и биогенных элементов в реках в различные гидрологические сезоны позволяет утверждать, что в большей степени изменение состава рек происходит под действием природных факторов, основным из которых является тип питания реки. Тем не менее, нельзя исключать и антропогенную составляющую, которая проявляется с различной интенсивностью в зависимости от сезона года.

Таким образом, показано, что природные и антропогенные факторы совместно влияют на увеличение концентрации макрокомпонентов и биогенных элементов в водах рек, в значительной мере усиливая воздействие друг друга. С другой стороны, природные факторы, такие как естественное повышение уровня воды в половодье, могут существенно ослаблять антропогенное воздействие.

Работа поддержана грантом РФФИ №12-05-98089-р_сибирь_а.

Литература

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 540 с.
2. Бочкарев П.Ф. Гидрохимия рек восточной Сибири. Иркутск: Вост. Сиб. изд-во, 1959. 156 с.
3. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за 2010 год. Иркутск: ООО Форвард, 2011. 400 с.
4. Алиева В.И. Гидрохимическая характеристика реки Ангары в районе влияния Усольского промышленного узла / В.И. Алиева, М.В. Пастухов // География и природные ресурсы. 2012. № 1. С. 68–73.
5. Belogolova V.A. Environmental geochemical mapping and assessment of anthropogenic chemical changes in the Irkutsk-Shelekhov region, southern Siberia, Russia / V.A. Belogolova, P.V. Koval // J. Geochem. Explor..1995. V. 55. P. 193–201.
6. Кучменко Е.В. Оценка вклада промышленной зоны города Шелехова в загрязнение геосистемы долины р. Олхи / Е.В. Кучменко, М.С. Зароднюк, О.А. Балышев, Е.В. Чипанина, И.В. Томберг, Л.М. Сороковикова, Н.А. Онищук // Изв. Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11. № 1–3. С. 300–306.
7. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1970. 444 с.
8. Вотинцев К.К. Гидрохимия озера Байкал. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. 311 с.

V.I. Alieva, N.A. Zagorulko

INFLUENCE OF NATURAL AND TECHNOGENIC FACTORS ON HYDROCHEMICAL COMPOSITION OF RIVERS OF INDUSTRIAL AREA OF THE IRKUTSK TOWN

The article represents results of research of the Angara River and its basin rivers located on industrial area of the Irkutsk town. Natural and technogenic factors influencing on change of water chemical composition were detected. Fluctuations of macro-components and biogenic elements in spatial-temporal cycle were shown.

Key words: the Angara River, hydrochemical composition, natural and technogenic factors.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ, гидрофизические ПОКАЗАТЕЛИ воды и ТРОФИЧЕСКИЙ СТАТУС как ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОЗЕР Г. Казани

По данным исследования 190 озер г. Казани были определены преобладающие типы вод по физико-химическим показателям и индексу Миллиус. Показано, что лимногенез озер идет в сторону интенсивного антропогенного эвтрофирования, выявлена зависимость количества озер с высоким трофическим статусом от продолжительности застройки территории. Наличие слабозагрязненных озер свидетельствует о возможности сохранения их относительно благополучного состояния в условиях сильного антропогенного воздействия.

И.С. Шигапов*, ассистент кафедры природообустройства и водопользования, ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт управления и территориального развития

Введение

Проблеме развития озерных экосистем в условиях урбанизированных территорий в последнее время уделяется достаточно большое внимание. В частности, значительное количество исследований посвящено критериям экологического состояния водных объектов [1], качеству водных ресурсов [2], изменению экологического состояния озер [3], формированию внешней нагрузки на водоемы [4], моделирование озерных экосистем [5] и др. Целый ряд работ посвящен вопросам ухудшения качества вод городских озер и проблемам оптимизации их экологического состояния.

Тем не менее, недостаточно полно изучены механизмы взаимодействия урбоэкосистемы и экосистем озер. В частности, остаются слабоизученными вопросы прогнозирования экологического состояния малых озер урботерриторий с учетом как изменений внешних условий, так и процессов, происходящих в самих озерах. При этом одними из наиболее доступных показателей экологического состояния являются гидрохимические и гидрофизические параметры воды озер, а также их трофический статус.

Описание объектов исследования

На территории г. Казани, занимающей площадь 413 км^2, в настоящее время учтено и изучено 190 озер разного генезиса. Исследуемые озера очень малы, поэтому несмотря на относительно высокую плотность озер (0,46 на 1 км^2), озерность территории (отношение площади всех озер к площади города) составляет лишь 1,39%.

При изучении морфометрических параметров озер территории г. Казани выявлено, что большинство озер имеют площадь водного зеркала от 0,1 га до 0,5 га, на их долю приходится 36,4% от общего числа и 3,3% от общей площади озер. Также распространены озера с площадью водного зеркала менее 0,1 га (30% общего числа и 0,8% площади водной поверхности) и от 1 га до 10 га (16,3% и 19,1%, соответственно). Наряду с малыми водоемами встречаются относительно крупные, с площадью водного зеркала более 10 га (6,3% и 74,3%, соответственно), из них одно (оз. Средний Кабан) площадью более 100 га. При этом наиболее крупными являются междюнные, долинные и косвенно-искусственные озера (*рис. 1*).

Необходимо отметить, что даже самое крупное оз. Средний Кабан по площади

shigapov.irshat@yandex.ru

водного зеркала относится лишь к категории малых озер. Кроме того, большинство озер г. Казани находится в зоне застройки и данные по площадям и количеству озер могут меняться очень быстро. Только в Ново-Савиновском районе за 2004-2007 гг. исчезло более 30% малых озер.

Целью настоящей работы было изучение гидрохимических, гидрофизических показателей и определение трофического статуса озер г. Казани.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследований Лаборатории оптимизации водных экосистем Казанского (Приволжского) федерального университета для 190 озер г. Казани были получены данные по физико-химическим показателям на основе анализов специализированных химических лабораторий г. Казани. Результаты представлены в *табл. 1*.

Отличительной чертой озер г. Казани является разнотипность их гидрохимического состава. Анализ на ионный состав воды выявил 21 сочетание преобладающих в воде анионов и катионов. Вода 45% объектов относилась к гидрокарбонатному типу, кальциевой группе; 10% — к гидрокарбонатному типу, натриевой группе; 25% — к сульфатному типу (с преобладанием катионов кальция — 16%); 11% — к хлоридному типу с преобладанием ионов натрия (6,4%) и кальция (4,6%). Таким образом, преобладающими анионами в водоёмах города являются гидрокарбонаты и сульфаты, а катионом — кальций.

Согласно классификации [6] большинство озер г. Казани имеют воды со средней и повышенной степенью минерализации, воды всего 13% озер имеют очень малую минерализацию.

Природные воды в зависимости от водородного показателя рационально делить на 7 классов. Согласно данной классификации воды большинства озер г. Казани (44,7%) относятся к слабощелочным. Воды 37,4% озер имеют нейтральную реакцию. Воды 10% и 7,9% озер имеют щелочную и слабокислую реакцию, соответственно. Воды сильнокислой и сильнощелочной реакции не обнаружены.

Содержание соединений азота в воде озер является показателем антропогенного воздействия, поэтому для характеристики экосистемы водоёмов обычно используют

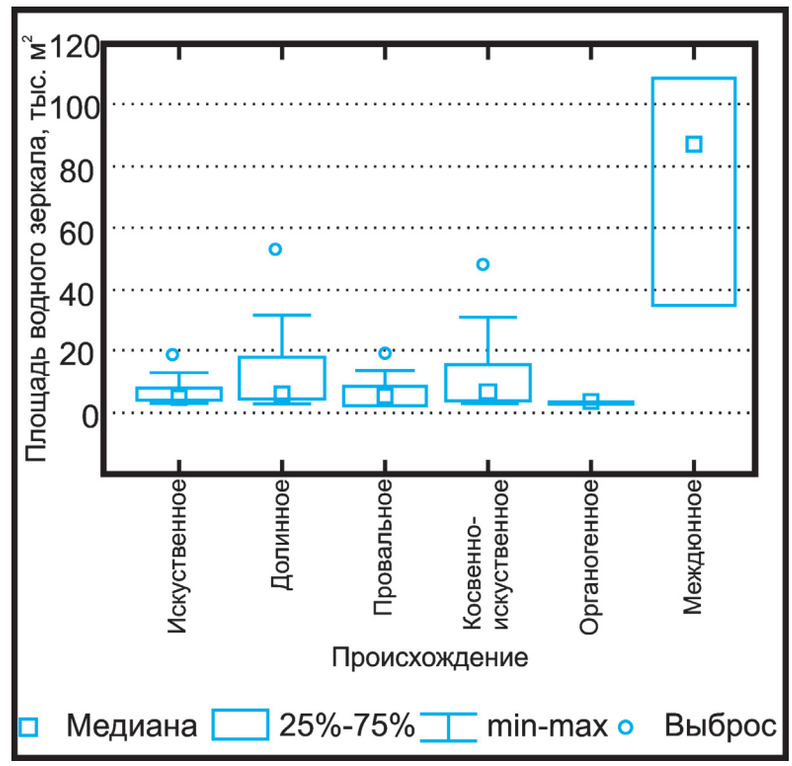


Рис. 1. Распределение площади водного зеркала озер различного происхождения.

показатель «общий азот» ($N_{общ.}$), определяемый как сумма содержания всех растворимых форм органического и неорганического азота [11]. Полученные данные о высоком содержании соединений азота в воде большинства озер г. Казани (до 0,35 мг/л отмечено в воде 17 озер) свидетельствуют о повышенной антропогенной нагрузке. Большинство исследованных озер по содержанию азота являются гипертрофными водоемами (32,0%), в меньшей степени — мезотрофными (19,4%), эвтрофными (18,9%) и олиготрофными (16,6%).

Содержание соединений фосфора, важнейшего биогенного элемента, чаще всего лимитирует развитие продуктивности водоемов. Обычно концентрация общего растворенного фосфора (минерального и органического) в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/л [12]. Вода большинства озер г. Казани (68,2%) содержит до 0,1 мг/л соединений фосфора.

Постоянно используемыми показателями для оценки качества вод являются содержание $БПК_5$ и кислорода. При делении озер на классы по показателю $БПК_5$ к классу «очень чистых» озер было отнесено 8 озер, к классу «чистых» — 15. Подавляющее большинство озер города (115) относятся к грязным водоемам.

Таблица 1

Распределение озер г. Казани по основным гидрохимическим показателям

По минерализации воды (классификация по [6])		
Категория	*Показатели воды (мг/л)*	*Количество озер*
Очень малая	меньше 100	25
Малая	100-200	32
Средняя	200-500	62
Повышенная	500-1000	71
По величине водородного показателя (классификация по [7])		
Класс воды	*pH*	*Количество озер*
Сильнокислые воды	< 3	0
Кислые воды	3...5	0
Слабокислые воды	5...6.5	15
Нейтральные воды	6.5...7.5	71
Слабощелочные воды	7.5...8.5	85
Щелочные воды	8.5...9.5	19
По содержанию общего азота (классификация по [8])		
Содержание общего азота (Nобщ), мг/л	*Количество озер*	
До 0,35	17 (8,9%)	
0,35-0,95	56 (29,5%)	
Свыше 0,95	117 (61,6%)	
По степени загрязнения с использованием классификации по показателю $БПК_5$ (классификация по [9])		
Степень загрязнения (классы качества воды)	*$БПК_5$*	*Количество озер*
Очень чистые	0,5–1,0	8
Чистые	1,1–1,9	15
Умеренно загрязненные	2,0–2,9	24
Загрязненные	3,0–3,9	28
Грязные	4,0–10,0	115
По классам чистоты воды согласно эколого-санитарной классификации вод по насыщению кислородом (классификация по [10])		
Класс	*% насыщения O_2*	*Количество озер*
Предельно чистая	100	0
Чистая	81-100/101-110	38 (27/11)
Удовлетворительной чистоты	61-80/111-130	41 (16/25)
Загрязненная	31-60/131-150	38(21/17)
Грязная	<30/>150	73 (57/16)

Содержание растворенного кислорода (O_2) является индикатором биологической активности в водоеме и служит косвенной характеристикой качества поверхностных вод. Данный показатель определяется атмосферным поступлением и за счет фотосинтеза, поэтому его содержание в воде нередко превышает 100%. При распределении озер г. Казани по классам в соответствии с насыщением воды O_2 можно отметить, что одинаковое количество озер (20%) имеют воду как класса «чистая», так и класса «грязная».

В основе трофической типизации озерных экосистем лежит оценка уровня биологической продуктивности как главной функциональной характеристики водоема. Трофический тип водоема — это интегральная и многомерная характеристика, определяемая множеством взаимосвязанных процессов физической, химической и биологической природы. Определение трофического статуса включает, как правило, использование комплекса признаков, дополняющих друг друга.

Трофический статус озер классически определяется по гидробиологическим показателям, в первую очередь по биомассе фитопланктона, поэтому может служить индикатором изменения гидробиологических характеристик озер. Для оценки трофического состояния озер г. Казани использовался трофический индекс Миллиус, рассчитанный по биомассе фитопланктона.

Значение трофического индекса Миллиус озер г. Казани варьирует в широких пределах трофической 100-бальной шкалы — от 27,7 (протока р. Казанки) до 97,35 (оз. Песчаное).

По результатам исследования можно сделать вывод, что на территории г. Казани по трофическому статусу в настоящее время отмечаются все типы озер. Из исследованной группы (190 озер) всего 11 озер (5,8%) были отнесены к категории олиготрофных водоемов. В основном это искуственные и косвенно искуственные водоемы, находящиеся вдали от селитебных зон города. Наибольшее количество озер г. Казани — 96 (50,5%) — отнесены к категории эвтрофных водоемов. К категории мезотрофных было отнесено 51 озеро (26,8%), гипертрофных — 32 озера (16,8%). В целом отмечается преобладание эвтрофных и мезотрофных типов озер, что связано с процессом антропогенного эвтрофирования.

При определении трофического статуса озер, находящихся на территориях с разной продолжительностью застройки, можно отметить, что все озера, расположенные на территории, застраиваемой с середины XVI в. и второй половины XVII в., относятся к категории эвтрофных водоемов (*табл. 2*). Вероятнее всего, это связано с тем, что они подвержены большей антропогенной нагрузке, но обладают относительно большой растворяющей способностью. Кроме того, данные озера находятся в центральной части города и на них периодически проводятся мероприятия по их очистке. Для крупных озер Кабан проблемы эвтрофирования водоемов остались в прошлом, к 1970-1980 гг. они были гипертрофированы и токсикофицированы, специальными восстановительными мероприятиями состоя-

Таблица 2

Распределение озер г. Казани, имеющих различный трофический статус, по территориям с различной продолжительностью антропогенного воздействия

Начало застройки	Количество озер				
	олиго трофные	мезо трофные	эвтрофные	гипер трофные	всего
с середины XVI в.	0	0	3 (100%)	0	3 (100%)
со второй половины XVII в.	0	0	4 (100%)	0	4 (100%)
с начала XX в.	7 (5,3%)	25 (18,9%)	68 (51,5%)	32 (24,2%)	132 (100%)
незастроенные территории	4 (7,8%)	26 (51,0%)	21 (41,2%)	0	51 (100%)

ние этих озер оптимизировано до эвтрофных водоемов.

Все озера г. Казани, имеющие статус гипертрофных водоемов, расположены на территориях, застроенных с начала XX века. В основном это территории, относящиеся к селитебным и промышленным зонам города. Для данных территорий характерно преобладание количества гипертрофных озер (24,2%) над количеством мезотрофных (18,9%).

Для незастроенных территорий г. Казани характерно практически равное соотношение мезотрофных и эвтрофных озер (26 и 21, соответственно), 4 озера относятся к категории олиготрофных.

Выявленная тенденция преобладания эвтрофных и гипертрофных водоемов над олиготрофными и мезотрофными характерна в целом для территории Республики Татарстан [13], однако в последнем случае имеет место сельскохозяйственное воздействие (эвтрофирование в результате поступления биогенных веществ от земледелия и животноводства). Для урботерриторий определяющим является поступление загрязняющих (биогенных) веществ с поверхностным стоком, коммунальными и хозяйственными сточными водами.

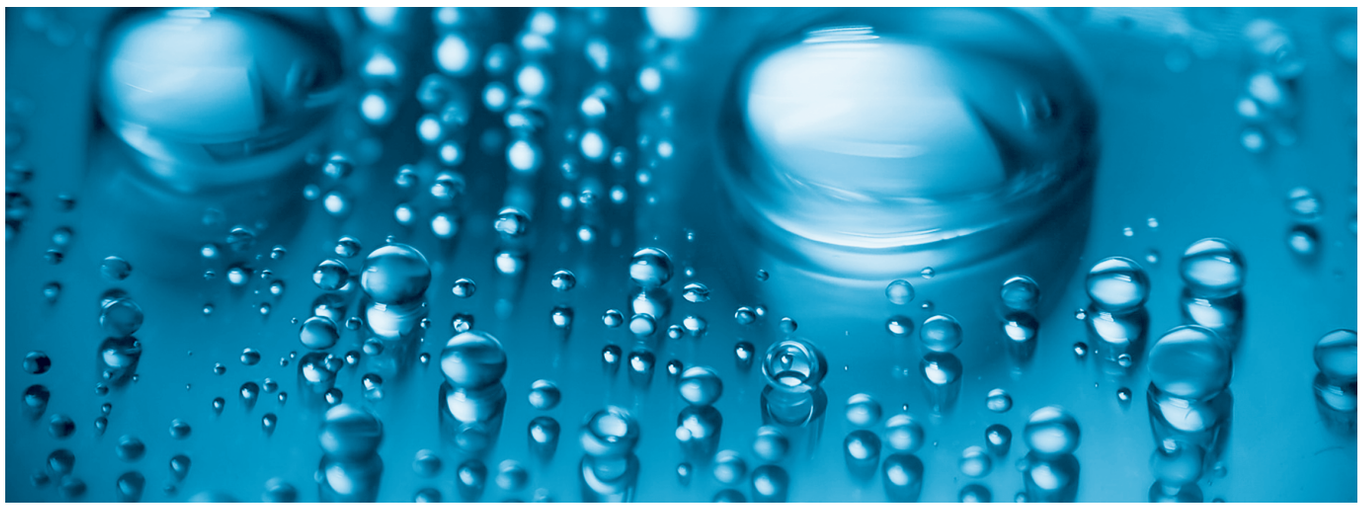
Заключение

Полученные результаты указывают на неблагополучное состояние озер г. Казани. Большинство озер города по ряду гидрохимических и гидрофизических показателей относятся к классу «грязные» и «очень грязные». Однако необходимо отметить наличие водоемов, вода которых имеет невысокую степень загрязнения, что свидетельствует о возможности сохранения относительно благополучного состояния озер даже в условиях сильного антропогенного воздействия (в случае сохранения слабо нарушенного водосбора и зеленых зон).

Приведенные данные подтверждают, что лимногенез озер г. Казани идет в сторону интенсивного антропогенного эвтрофирования, что приводит к неустойчивому или неблагополучному состоянию озер. На территориях, застроенных в XVI-XVIII вв., находится небольшое количество озер, прежде существовавших здесь (по историческим свидетельствам и старым картам); многочисленные пойменные озера погребенены под мощными насыпными грунтами, оставшиеся озера были гипертрофированы и токсикофицированы, а в настоящее время их трофический статус был вторично возвращен к эвтрофному благодаря проводимым восстановительным и благоустроительным мероприятиям.

При анализе соотношения озер различного трофического статуса на территориях, застроенных с начала XX в. и незастроенных, очевидна тенденция увеличения уровня трофности озер при застройке территорий; все гипертрофные и наибольшее количество эвтрофных озер отмечаются на застроенных в XX в. территориях.

По результатам исследования также выявлено, что трофический статус озер фактически является индикатором изменения их состояния в условиях урбанизации. Преобладание эвтрофных и большое количество гипертрофных озер определяют необходимость проведения мероприятий по восстановлению озер г. Казани.



Литература

1. Кондратьев С. А. Водные объекты мегаполисов: критерии экологического состояния и концепция рационального управления / С. А. Кондратьев, Т. П. Гронская, С. Э. Глухова, Н.В Игнатьева, Л. В. Ефремова, Г. А. Алябина, И. Н. Сорокин, Н. И. Силина. СПб.: СПб: НИИ химии СПбГУ, 2001. 53с.
2. Румянцев В. А. Качество водных ресурсов Ладожского озера: приоритетные факторы формирования и тенденции изменения / В. А. Румянцев, В. Г. Драбкова, С. А. Кондратьев // Изв. РГО, 2001. Т. 133. Вып.1. С. 43–53.
3. Кудерский Л. А. Изменение экологического состояния озер в связи с антропогенным влиянием / Л. А. Кудерский, В. А. Румянцев, В. В. Кулибаба. СПб.: Институт озероведения РАН, 2002. 63 с.
4. Кондратьев С. А. Формирование внешней нагрузки на водоемы: проблемы моделирования. СПб.: Наука, 2007. 255 с.
5. Астраханцев Г. П. Моделирование экосистем больших стратифицированных озер / Г. П. Астраханцев, В. В. Меншуткин, Н. А. Петрова. М.: Наука, 2003. 363 с.
6. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 443 с.
7. Никаноров А. М. Гидрохимия. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 352 с.
8. Дмитриев В. В. Многокритериальная оценка экологического состояния и устойчивости геосистем на основе метода сводных показателей. II. Трофический статус водных экосистем / В. В. Дмитриев, Н. В. Мякишева, В. Ю. Третьяков, Н. В. Хованов // Вестник СПбГУ. 1997. № 7. С. 51–67.
9. Косов В. И. Охрана и рациональное использование водных ресурсов. Ч. 1. Охрана поверхностных вод / В. И. Косов, В. Н. Иванов. Тверь: Изд-во Твер. гос. техн. ун-та, 1995. 385 с.
10. Романенко В. Д. Экологическая оценка воздействия гидротехнического строительства на водные объекты / В. Д. Романенко, О. П. Оксиюк, В. Н. Жукинский, Ф. В. Стольберг, В. И. Лаврик. Киев: Наукова думка, 1990. 2560 с.
11. Ягов Г. В. Современные методы определения содержания общего азота и углерода в пробах природных вод // Вода: химия и экология. 2009. № 10. С. 28–33.
12. Теоретические вопросы классификации озер / Отв. ред. Н. П. Смирнов. СПб.: Наука.1993. 185 с.
13. Мингазова Н. М. Антропогенные изменения и восстановление экосистем малых озер (на примере Среднего Поволжья). Дис... д-ра биол. наук. Казань, 1999. 460 с.

I.S. Shigapov

HYDROCHEMICAL AND HYDROPHYSICAL PARAMETERS OF WATER AND TROPHIC STATUS AS INDICATORS OF ECOLOGICAL STATE OF LAKES OF THE KAZAN CITY

Dominant water types differing by physicochemical characteristics and Millius index were detected based on results of research of 190 lakes near the Kazan city. It was shown that lake limnogenesis develops to intensive anthropogenic eutrophication. Dependence of quantity of lakes with high trophic status on term of building development was revealed. Presence of low-polluted lakes gives evidence of their maintainability at relative unharmed state under anthropogenic impact.

Key words: lakes, hydrochemistry, trophic status

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СОВМЕСТНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ вод разной ПРИРОДЫ

Исследована возможность очистки сточных вод гальванических производств от ионов токсичных металлов (Cu, Zn, Fe, Ni, Cr) при их совместном или селективном присутствии. По предлагаемому способу в качестве реагента берут сточные воды рыбоперерабатывающих предприятий (продукт утилизации) с повышенным содержанием жира и липопротеидов, которые при добавлении кальцинированной соды легко омыляются, и при смешивании стоков разной природы происходит реакция обмена с ионами тяжелых металлов. Эффективность очистки составляет от 99,2% для хрома до 99,9-100% для остальных металлов.

Н.П. Шапкин*, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, неорганической и элементоорганической химии, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

С.А. Каткова, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии, ФГБОУ ВПО Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет

Н.Н. Жамская, кандидат химических наук, профессор кафедры химии, ФГБОУ ВПО Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет

Введение

Тяжелые металлы (**ТМ**) относятся к числу распространенных и весьма токсичных загрязняющих веществ. Они широко применяются в различных промышленных производствах, поэтому, несмотря на очистные мероприятия, содержание соединений ТМ в промышленных сточных водах (**СВ**) довольно высокое. Их способность накапливаться в среде и в живых организмах, а также передаваться по пищевой цепи, приводит к нарушению биохимических процессов в организме человека и неизменно делает их потенциально опасными.

Среди известных способов очистки СВ гальванических производств от ионов Cu, Zn, Fe, Ni наиболее широкое применение находит флотационная очистка — в качестве осадителя и флотационного собирателя ионов ТМ применяется в щелочной среде при pH 9 2%-ный водный раствор хозяйственного (60%-ного) мыла. Концентрация ТМ снижается до норм, установленных ГОСТом к технической воде [1]. Недостатком этого способа является большой расход реагента, недостаточная очистка, отсутствие указаний на очистку от ионов хрома и длительность процесса.

Изобретение [2] относится к технологиям очистки СВ, содержащих ионы ТМ, нефтепродукты, красители. Для осуществления способа очистки загрязненные стоки обрабатывают кальцийсодержащим реагентом-осадителем в виде дефеката — отхода сахарного производства, при этом дефекат предварительно обрабатывают в термической печи при температуре 580-600 °С и атмосферном давлении. Способ обеспечивает повышение эффективности очистки СВ; например, степень очистки СВ от ионов ТМ составляет 96-98%, от нефтепродуктов — 98%, красителей и ПАВ — 98,5%. Недостаток — большие энергозатраты и недостаточная степень очистки от ионов ТМ.

Наиболее близким по технической сущности к достигаемому эффекту является способ очистки от ионов Cu, Zn, Fe, Ni комбинированием электрохимического и флотационного методов. В качестве флотореагента используют 2-5%-ные водные растворы натриевого мыла, синтетических жирных кислот фракции выше C_{21}, спирты пиранового и диоксанового ряда; очистка 98-100% [3]. Недостатком указанного способа являются энергозатраты на предварительную электрохимическую коагуляцию, большой расход реагентов. Кроме того, в данном способе нет указаний на очистку от ионов хрома и органических загрязнений.

Задача исследования — повышение степени очистки от ионов ТМ, удешевление и

*Адрес для корреспонденции: npshapkin@gmail.com

Таблица 1

Характеристика сточных вод предприятий рыбной промышленности

Показатели	Значение показателей для предприятий				
	Рыбообрабатывающий комбинат	Рыбоконсервный завод	Рыбокоптильный завод	Кулинарный завод	Рыбомучной завод
	Концентрация загрязнений, мг/л				
Взвешенные частицы	870	1250	1080	600	2900
жиры	450	800	350	600	1800
ХПК	1550	1900	1700	2100	3200
pH	7	7	7,7	7	6,3

повышение безопасности ведения процесса, увеличение количества одновременно выделяемых металлов.

В результате проведённых исследований нами выяснено, что СВ предприятий рыбной промышленности содержат повышенную концентрацию жира, липопротеидов, солей и твердых частиц (*табл. 1*).

Поэтому поставленная задача решается тем, что по предлагаемому способу в качестве реагента берут СВ рыбоперерабатывающих предприятий (продукт утилизации) с повышенным содержанием жира и липопротеидов, которые при добавлении кальцинированной соды легко омыляются, и при смешивании с гальваностоками происходит реакция обмена с ионами ТМ. Предлагаемый способ очистки стоков дает возможность совместного выделения ионов ТМ (Cu, Zn, Fe, Ni, Cr).

Материалы и методы исследования

Подлежащие очистке стоки смешивали: 1,5 л гальваностоков с различной общей концентрацией токсичных металлов с pH 4,0-5,0 и 1,5 л СВ рыбоперерабатывающих предприятий с pH 6,0-7,0, с разной концентрацией жира, предварительно обработав их кальцинированной содой до pH 9,0. Образующуюся суспензию отстаивали в течение 60 мин, затем взвеси и осадок отфильтровывали, фильтрат анализировали на содержание ионов металлов. Степень очистки составила 99,2–100 %. Результаты представлены в *табл. 2*.

И.Г. Хальченко,
старший преподаватель кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет
А.Л. Шкуратов,
аспирант Института химии и прикладной экологии, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет
О.А. Апанасенко,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии, ФГБОУ ВПО Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет

Результаты и их обсуждение

Из данных *табл. 2* можно сделать вывод, что увеличение концентрации жира в СВ рыбокомбината до 1430 мг/л повышает степень очистки только от ионов хрома. Для ионов остальных металлов наибольшая степень очистки достигается при содержании жира в СВ ~200–600 мг/л, что соответствует его концентрации в контрольном люке СВ рыбокомбината.

Указанный эффект достигается за счет того, что в качестве реагента используют кальцинированную соду (дешёвый и доступный продукт) и СВ рыбоперерабатывающих предприятий (продукт утилизации) с содержанием жира более 200 мг/л, доведённые до pH 9. Для очистки СВ от ионов ТМ достаточно отстаивания (коагуляции) 60 мин (эффективность очистки от 99,2 % для хрома до 99,9-100 % для остальных металлов). При этом очистка от органических веществ составляет 62 % по ХПК (например, для исходных сточных вод значение ХПК составило 9016 мг О/л, после очистки — 3426 мг О/л).

Для увеличения степени очистки от органических веществ нами ранее предложен способ [4], при котором СВ подвергают коагуляции с морской водой, далее полученную смесь подвергают электроокислению с анодом промышленного производства на основе оксидов рутения и титана при напряжении 12 В, плотности тока 50-100 А/м^2. При этом концентрация морской воды по отношению к СВ в электрофлотаторе составляет 25-35 %. Применение морской воды позволяет отказаться от дополнительного внесения обеззараживающего средства, что является экономически выгодным. В результате ХПК снижается на 95-96 % от исходного.

Заключение

Главным преимуществом данного способа является использование в качестве реагента–осадителя СВ рыбоперерабатывающего предприятия, которые также являются предметом утилизации. Кроме того, расширяется диапазон выделения ионов ТМ

Таблица 2

Содержание ионов ТМ в исходных гальваностоках и после очистки в зависимости от концентрации жира в СВ рыбоперерабатывающих предприятий

Содержание жира, мг/л	Проба воды	Содержание ионов металлов, мг/л				
		Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}
150	Исходные гальваностоки	12,9	32,0	23,4	34,3	-
	После очистки	0,1	0,03	0,1	н/о*	-
	Степень очистки, %	**99,2**	**99,9**	**99,6**	**100**	-
220	Исходные гальваностоки	16,8	30,2	87,9	38,5	45,7
	После очистки	н/о	0,1	н/о	н/о	1,1
	Степень очистки, %	**100**	**99,7**	**100**	**100**	**97,6**
610	Исходные гальваностоки	90,9	163,6	108,9	101,3	45,0
	После очистки	0,5	0,1	0,1	1,0	0,5
	Степень очистки, %	**99,0**	**99,9**	**99,9**	**99,0**	**98,9**
1430	Исходные гальваностоки	52,5	261,3	80,7	170,3	98,2
	После очистки	3,0	22,5	4,0	2,0	0,8
	Степень очистки, %	**94,3**	**91,4**	**95,0**	**98,8**	**99,2**

Примечание: н/о — не обнаружен.

(Cu, Zn, Fe, Ni, Cr) и повышается степень очистки до 99,9–100% (для Cr — 99,2%).

Предложенный метод может быть использован для очистки СВ, например, гальванических производств от ионов токсичных металлов при их совместном или селективном присутствии.

Ключевые слова: сточные воды, гальваностоки, очистка сточных вод, тяжёлые металлы

Литература

1. Скрылев Л.Д. Флотационная очистка сточных вод гальванических производств / С.К Бабинец., В.В. Костик, А.Н. Адрич, В.Ф. Сазонова, М.Г. Бельдей // Реферативный журнал химии. 1990. Т. 12. № 2. С. 168–170.

2. Заявка: 2009143278/05 / Свергузова С.В., Тарасова Г.И., Свергузова Ж.А., Ельников Д.А., Лупандина Н.С., Малахатка Ю.Н. Способ очистки сточных вод. 23.11.2009. Опубликовано: 20.04.2011.

3. Заявка: 5057815 / Тетерина Н.Н., Адеев СМ., Радушев А.В., Силинг Л.И. Способ очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов. 06.08.1992. Опубликовано: 27.06.1995.

4. Патент № 2440931 РФ / Шапкин Н.П., Жамская Н.Н., Хальченко И.Г., Каткова С.А., Апанасенко О.А., Папынов Е.К. Способ очистки сточных вод. Заявлено 11.01.2010. Опубликовано 27.01.2012. Приоритет 11.01.2010.

N.P. Shapkin, S.A. Katkova, N.N. Zhamskaya, I.G. Khalchenko, A.L. Shkuratov, O.A. Apanasenko

DEVELOPMENT OF A METHOD OF COMBINED TREATMENT OF DIFFERENT WASTE WATER

Treatment of electroplating wastes from toxic metal ions (Cu, Zn, Fe, Ni, Cr) together or individually presenting was investigated. The method is based on waste water of fish-processing factories as reagent with increased concentrations of lipids and lipoproteids which saponify during addition of soda ash. In this process exchange with heavy metal ions take places after mixture of different waste water. Treatment efficiency varied from 99.2% (for Cr) to 99.9-100% (for other metals).

Key words: waste water, electroplating wastes, waste-water treatment, heavy metals

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ адсорбционная ОЧИСТКА воды от углеводородных ПРИМЕСЕЙ с ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ дискового фильтра с ПЕРЕМЕННОЙ СКОРОСТЬЮ ПОТОКА

Разработана конструкция фильтра для очистки нефтесодержащих вод, основанная на принципе трансформирования турбулентного потока жидкости в ламинарное течение. Этот принцип реализован с помощью перфорированных дисков, расположенных в корпусе фильтра на определенном расстоянии между собой. Проведена оптимизация конструкционно-структурных вариантов фильтра, соответствующих наивысшей адсорбционной емкости фильтрующего волокнистого материала. Выявлены некоторые закономерности изменения адсорбционной емкости фильтра в зависимости от его конструкционных параметров, физико-химических свойств сорбента, природы углеводородного загрязнителя и гидродинамических условий фильтрования воды, содержащей углеводородные примеси.

Введение

З.Т. Дмитриева*, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Углеводородное сырье является одним из основных загрязнителей окружающей среды. Известно, что один литр нефти загрязняет 1000 м^3 воды. Загрязнение воды нефтью в таких пропорциях обусловлено присутствием в нефти природных поверхностно-активных веществ **(ПАВ)**, с помощью которых образуются стабильные эмульсии. Применение промышленных ПАВ для увеличения добычи нефти еще более усугубляет проблему очистки воды в нефтепромысловых районах. Обычно сточные воды, загрязненные нефтью и нефтепродуктами, очищают в несколько стадий. На первой стадии сточные воды подвергают грубой очистке — фильтрованию через механические фильтры, коагуляции, флотации [1]. Более тонкая очистка сточных вод осуществляется фильтрацией через тонкопористые фильтры [2] и осветлительно-сорбционные фильтры с комбинированным слоем фильтрующей загрузки [3]. Фильтрующий материал должен иметь пористость не менее 90...98% (об.), большую сорбционную емкость, хорошие адгезионные свойства. Многие из этих свойств присущи волокнистым материалам, на основе которых разработаны высокоемкие адсорбенты многократного использования для сбора нефтепродуктов с поверхности воды с емкостью 25...45 г/г адсорбента [4]. Однако сорбционная способность тех же материалов при сплошной загрузке адсорбента в корпусе фильтра в условиях фильтрования углеводородсодержащих вод в лучшем случае достигает 1 г загрязнителя на 1 г адсорбента. При очистке воды в этих условиях «работает» только верхний тонкий слой адсорбента, после насыщения которого жирными углеводородами происходит так называемое «запирание» фильтра. Это при-

*Адрес для корреспонденции: ztd@ipc.tsc.ru

водит к тому, что слой волокнистого материала имеет наибольшую эффективность при некоторой толщине. Фильтр с толщиной слоя больше этой толщины становится непроницаемым для микрокапель органических загрязнителей, а емкость фильтрующего материала при этом резко понижается. Основываясь на этом принципе, нами разработана оригинальной конструкции дисковая (слоистая) насадка к напорному фильтру, позволяющая в динамических условиях увеличить емкость обычного волокнистого материала до 18 г нефтепродуктов на 1 г адсорбента [5, 6].

С целью подбора оптимальных условий очистки воды от углеводородных загрязнителей, с учетом комплекса параметров фильтрующей системы исследована ее эффективность в зависимости от конструкционно-структурных параметров фильтра, физико-химической природы адсорбента и сорбата, и выявлены некоторые закономерности сорбции углеводородов из воды в динамических условиях.

Ключевые слова: фильтр, адсорбент, структура, параметры фильтрации

Материалы и методы исследования

Фильтрование загрязненной воды проводили на установке, содержащей напорный, слоистый фильтр, перистальтический насос, расходомер нефтепродуктов и воды, автоматический дозатор нефтепродуктов. Скорость воды изменяли от $1{,}415 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}659 \cdot 10^{-3}$ м/с. Степень загрязнения воды углеводородами варьировали в пределах 0,025...0,200 кг/м^3. В качестве адсорбентов использовали нетканые, синтетические, волокнистые материалы с плотностью 45...54 кг/м^3 и толщиной волокна 5...7 мкм. Волокнистый носитель дополнительно содержит активное сорбирующее вещество (**АСВ**), в качестве которого использовали смесь фракций алкилкарбоновых кислот C_{10} — C_{16}, C_{17} - C_{20}, C_{21} - C_{25} и гидрофобный компонент, выбранный из группы: парафин, полибутадиен, полиизобутилен, полиизопрен, атактический полипропилен [4]. Содержание нефтепродуктов в воде определяли методом газожидкостной хроматографии. Фильтрование проводили до достижения 99%-ной степени очистки воды от нефтепродуктов. Перепад давления в фильтрующей установке измеряли с помощью манометра. Скорость фильтрования воды регулировали с помощью перистальтического насоса. Определение общей пористости (**W**), коэффициента проницаемости (**D**), среднего радиуса пор (r) фильтрующих материалов проводили по методикам, приведенным в [7]. Емкость фильтрующей системы рассчитывали по формуле:

$$E = m_з / m_c \quad (1)$$

где $m_з$ — масса загрязнителя, извлеченного сорбентом из воды, г; m_c — общая масса адсорбента, помещенного в фильтр, г.

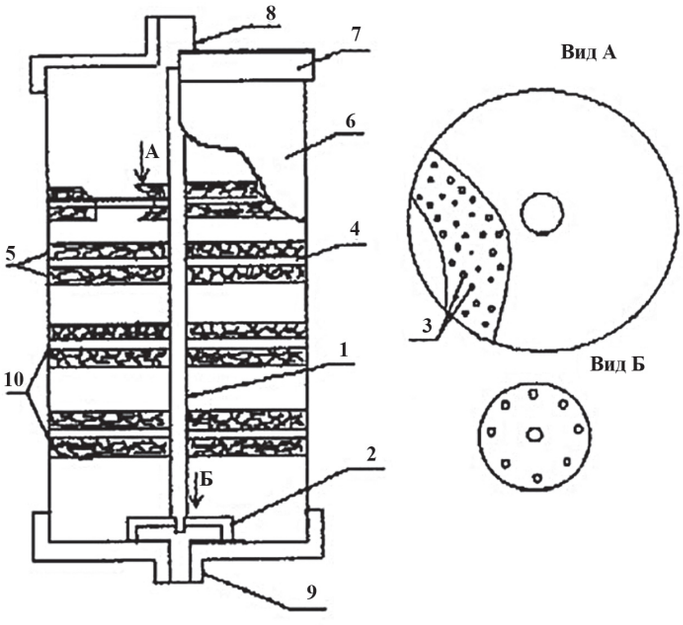


Рис. 1. Принципиальная конструкция фильтра:
1 — стержень; 2 — ограничитель; 3 — перфорация дисков; 4 — перфорированные диски; 5 — фильтрующий материал; 6 — корпус фильтра; 7 — крышки; 8 — входной патрубок; 9 — выходной патрубок; 10 — попарно расположенные перфорированные диски.

Результаты и их обсуждение

Фрагмент разработанной принципиальной конструкции и структуры фильтра для очистки воды от нефтепродуктов представлен на *рис. 1*. Фильтр цилиндрической формы содержит корпус *6* с входным *8* и выходным *9* патрубками и крышками *7*. Внутри корпуса герметично размещена съемная фильтрующая насадка, состоящая из стержня *1* с ограничителем *2* на одном конце. На стержне на определенном расстоянии друг от друга смонтированы перфорированные (*3*, вид А) диски *4*. На поверхности дисков с обеих сторон закреплен сорбирующий материал *5*, изготовленный из синтетических волокон. Диски изготовлены из металлического (нержавеющего) или пластмассового материала. Приготовленную таким образом фильтрующую насадку помещают в корпус *6* фильтра,

концы которого закрывают крышками *7* с патрубками *8, 9*. Через патрубок *8* с помощью нагнетательного насоса на фильтр подают нефтесодержащую воду. После фильтрации очищенная вода отводится через патрубок *9*. Внутренний диаметр лабораторного фильтра 0,05 м, высота 0,245 м, объем 0,481 м^3.

Фильтрующая насадка представляет собой съемный элемент конструкции, что облегчает перезарядку фильтра и делает его применение технологичным. Структуру фильтрующей насадки можно варьировать — изменять число фильтрующих слоев, расстояние между этими слоями, расположение фильтрующих слоев относительно друг друга и относительно входного патрубка и получать при этом несколько вариантов структуры фильтра.

Первый вариант структуры фильтра состоит в том, что насадка содержит 8 фильтрующих дисков (слоев) с диаметром перфорации дисков 1 мм. Диски расположены равномерно на расстоянии 20 мм друг от друга и 30 мм от входного патрубка. Этот вариант фильтра был испытан при скорости фильтрования нефтесодержащей воды $5{,}659 \cdot 10^{-3}$ м/с, степени загрязнения ее дизельным топливом 0,1 кг/м^3 и наклоне фильтра относительно горизонтальной оси 15°. В качестве сорбирующего материала исследовали полиакрилонитрил (нитрон), равномерно распределенный на перфорированных дисках. В этих условиях емкость фильтрующего материала (**E**), не содержащего АСВ, в зависимости от его массы (m_c) и толщины слоя адсорбента на диске изменяется экстремально (*рис. 2, кривая 1*). Внедрение в пористую матрицу АСВ до 0,2% (мас.) не изменяет форму зависимости емкости фильтра от массы адсорбента E(m_c), хотя и уменьшает массу адсорбента, соответствующую экстремуму (*кривая 2*). При содержании АСВ в адсорбенте > 0,2% (мас.) емкость фильтра изменяется обратно пропорционально массе фильтрующего материала (*кривые 3—5*): при уменьшении массы адсорбента емкость фильтра возрастает. Если емкость фильтрующей системы относительно массы адсорбента, содержащего АСВ больше 0,2% (мас.), и толщины слоя волокнистого материала на диске изменяется обратно пропорционально (*рис. 2, кривые 3—5*), то от содержания АСВ (С) в адсорбенте, при массах волокнистого материала 1...3 г, она зависит экстремально (*рис. 3, кривые 1—3*). С ростом массы адсорбента до 4 и 5 г добавление АСВ в его матрицу не сказывается на эффективности фильтра, значение емкости фильтрующего материала при этом остается практически неизменным (*кривые 4, 5*).

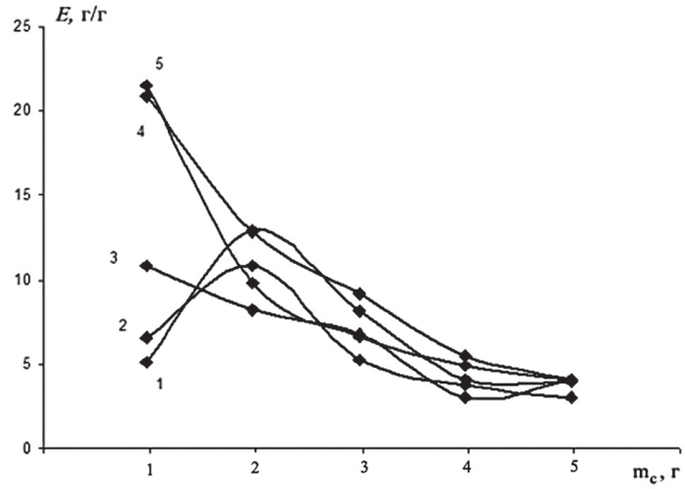


Рис. 2. Зависимость емкости фильтра от массы адсорбента при содержании в нем АСВ, % (мас.): 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 1,0; 4 — 0,7; 5 — 0,5.

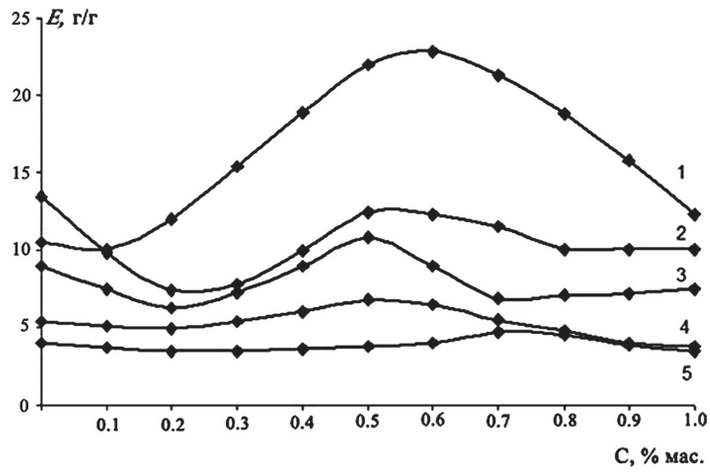


Рис. 3. Зависимость емкости фильтра от содержания АСВ в матрице волокнистого материала при различных массах адсорбента, г: 1 — I; 2 — 2; 3 — 3; 4 ~ 4; 5 — 5.

Из анализа зависимостей E(m_c) и E(C) следует, что в первом структурном варианте фильтра максимальное значение сорбционной способности фильтрующего материала достигается при общей массе адсорбента 1 г, толщине слоя адсорбента на диске 2 мм и содержании АСВ в матрице адсорбента 0,5,..0,7% (мас.). Зависимость емкости адсорбента (Е) от степени загрязнения фильтруемой воды дизельным топливом (с) в тех же условиях фильтрования носит экстремальный характер. Максимальная емкость фильтрующего материала отмечена при концентрации дизельного топлива в воде, равной 0,150 кг/м^3.

В ходе дальнейшего исследования первого структурного варианта фильтра было выявле-

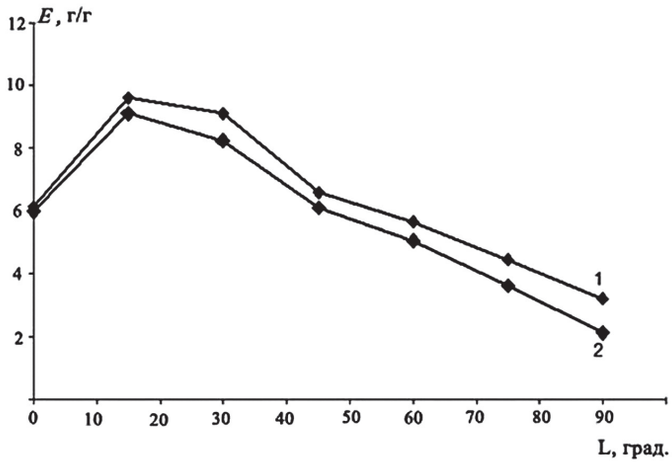


Рис. 4. Зависимость емкости фильтра от угла наклона фильтра вниз (1) и вверх (2) относительно горизонтальной оси.

но и исследовано влияние угла наклона фильтра (**L**) и числа фильтрующих слоев (*n*) волокнистого материала, не содержащего АСВ, на эффективность сорбции углеводородных загрязнителей из воды. Угол наклона фильтра и струю фильтруемой воды изменяли от 0 до 90° вверх и вниз относительно горизонтали.

Оказалось, что в этих условиях сорбционная емкость фильтрующего материала изменяется экстремально с максимумом при L = 15° в обоих направлениях от горизонтальной оси (*рис. 4*).

Значение сорбционной емкости фильтра выше при фильтровании воды снизу вверх (*кривая 1*), чем в условиях обратного течения (*кривая 2*). Так, при подаче воды в фильтр снизу вверх и наклоне фильтра 90° относительно горизонтали значение емкости фильтрующей системы выше (3 г/г), чем в условиях обратного течения воды (2 г/г).

Выявлено также, что при изменении угла наклона фильтра его емкость линейно зависит от числа фильтрующих слоев (*n*). Например, при углах наклона фильтра 15 и 90° вверх от горизонтали емкость фильтра в зависимости от числа фильтрующих слоев количественно выражается соответственно:

$$E = -0{,}85\ n + 14{,}5 \quad (2)$$
$$E = -0{,}07\ n + 2{,}2 \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) видно, что с увеличением угла наклона фильтра его емкость в меньшей степени зависит от числа слоев фильтрующего материала, и добавление фильтрующих слоев не повышает значения сорбционной способности фильтра. В его работе «принимают участие» только первые несколько слоев. Так, при числе фильтрующих слоев 4, 6 и 8 значения емкости фильтра в удельных единицах практически одинаковы и составляют, соответственно, 10,1; 9,0 и 8,5. Если число фильтрующих слоев меньше 4, то емкость фильтра возрастает. Например, фильтр, содержащий 2 слоя на расстоянии 20 мм друг от друга, характеризуется адсорбционной емкостью, равной 12 г/г; емкость однодискового фильтра, расположенного на расстоянии 30 мм от входного патрубка, увеличивается до 15 г/г.

Второй вариант структуры фильтра исследовали при числе фильтрующих слоев 4, которые расположены между собой и от входного патрубка, как и в первом варианте фильтра на расстоянии 20 и 30 мм, соответственно. Эти структурные условия фильтра соответствовали его емкости 10,1 г/г при угле наклона фильтра 15° вверх относительно горизонтальной оси. Подробное исследование роли структурных параметров второго варианта фильтра в сорбции углеводородов из воды показало, что емкость фильтра значительно зависит от расположения фильтрующих слоев в корпусе фильтра. Так, с удалением четырех фильтрующих слоев от входного патрубка на расстояние 30 и 100 мм их сорбционная емкость уменьшается и имеет значения 10,1 и 7,1 г/г, соответственно.

При увеличении расстояния между двумя парами фильтрующих слоев их емкость увеличивается до определенного значения (*табл. 1, примеры 3—6*) и проходит через максимум (*пример 6*). При этом значение емкости фильтра выше, чем при равномерном расположении того же числа фильтрующих слоев адсорбента (*примеры 2, 8*) и значительно выше, чем при сплошной загрузке фильтрующего материала в корпусе фильтра (*пример 9*). С уменьшением расстояния между двумя парами фильтрующих слоев от 20 до 10 мм емкость фильтра снижается от 10,1 до 5,6 г/г (*примеры 1, 2*).

Степень очистки воды от примеси нефти, нефтепродуктов определяется размером пор в фильтрующем материале, размером микрокапель загрязнителя воды, диаметром перфорации дисков, расстоянием между дисками, скоростью фильтрования, гидродинамическими особенностями фильтрования водонефтяной эмульсии и другими параметрами фильтра. При изменении диаметра перфорации дисков от 1 до 2 мм емкость фильтрующей системы уменьшается. Так, емкость адсорбента в четырехслойном фильтре при диаметре перфорации дисков 1 мм равна 10,1 г/г, а при диаметре 2 мм — 6,4 г/г. Для получения более глубоких

практических знаний о параметрах фильтрования и механизме сорбции нефтепродуктов в гидродинамических условиях определены общая пористость, средний радиус пор, коэффициент проницаемости фильтрующего материала на основе волокон полиакрилонитрила, которые, соответственно, имеют значения: W— 0,96%; r = 4,75•10^{-6} м; D = 2,70•10^{-8} $м^2$•с/кг. Данные волокнистые адсорбенты имеют высокие значения относительного объема пор (пористости) и, следовательно, общей сорбционной емкости в статических условиях, что подтверждается результатами сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [4].

Частички 1%-ной эмульсии нефти в воде, притертые покровным стеклом микроскопа, представляют собой, в основном, большие вытянутые образования размером до 50 мкм и более (редко 5...10 мкм), шириной до 6 мкм (встречаются и гигантские частицы, вытянутые в длину на 100...200 мкм). У частичек 1%-ной эмульсии дизельного топлива в воде форма более округлая, их размер составляет от 1...3 до 15 мкм. Так, адсорбционная емкость фильтрующего нитрона (без содержания АСВ) с массой 4 г при извлечении эмульгированных в воде частиц нефти равна 8 г/г, а при очистке воды от более мелких частичек дизельного топлива — 6 г/г.

С целью получения комплексных знаний о механизме сорбции нефтесодержащей воды в динамических условиях исследована зависимость сорбционной способности фильтрующего материала от химической природы волокна, структуры углеводорода. Образцы нетканых материалов примерно одинаковой структуры (пористости), изготовленные из волокон поливинилхлорида (**ПВХ**), поливинилацетата (**ПВА**), поливинилфталата (**ПВФ**), полипропилена (**ПП**), полиакрилонитрила (**ПАН**) и хлопка были испытаны в условиях второго структурного варианта (четырехслойного) фильтра. Сорбционная емкость фильтрующих материалов по дизельному топливу (0,1 кг/$м^3$) составила, г/г: ПВФ 2,63; ПВХ 3,74; ПВА 3,84; ПП 5,32; хлопок 7,40; ПАН 9,80.

Результаты испытания фильтрующих образцов волокнистых материалов показывают, что полипропиленовые, модифицированные хлопковые и полиакрилонитрильные волокна наиболее способны сорбировать углеводороды из водной среды в гидродинамических условиях. Они характеризуются наибольшим сродством к углеводородам, по-видимому, за счет своих более низких диэлектрических свойств и гидрофобности. Емкость волокнистых адсорбентов, как и следовало ожидать, увеличивается в зависимости от числа атомов углерода ($N_{ал.}$) или молекулярной массы ($M_{ал.}$) нефтяных углеводородов алифатического ряда.

Для октана, декана, ундекана, пентадекана, гексадекана ее можно рассчитать по уравнениям:

$$E = 0{,}72\ N_{ал.} - 1{,}48 \quad (4)$$
$$\text{или } E = 0{,}05\ M_{ал.} - 1{,}58 \quad (5)$$

Однако при увеличении молекулярной массы углеводорода ароматического ряда ($M_{ар}$) — бензола, толуола, стирола, ксилола, кумола — наблюдается обратная линейная зависимость:

$$E = 12{,}96 - 0{,}06\ M_{ар.} \quad (6)$$

В отличие от углеводородов алифатического ряда увеличение молекулярной массы аро-

Таблица 1

Изменение емкости фильтров в зависимости от расстояния между фильтрующими слоями

№ опыта	Сорбирующий материал	Четырехслойный фильтр		Двухслойный фильтр	
		Расстояние между попарно расположенными слоями, мм	Емкость фильтра, г/г	Расстояние между слоями, мм	Емкость фильтра, г/г
1	Полиакрилонитрил	10	5,6	10	-
2		20	10,1	20	12,0
3		40	10.4	40	13,2
4		70	11,5	70	-
5		100	12,9	100	15,4
6		140	17,8	140	17,9
7		150	14,0	150	16,0
8	Хлопок*	20	7,7	-	-

* При сплошной загрузке хлопка с толщиной слоя 35 мм в корпусе фильтра *E = 0,16 г/г*

Таблица 2

Емкость нитрона при фильтровании углеводородсодержащей воды (100 мг/дм^2) через четырехслойный фильтр

№ опыта	Сорбат	Число атомом углерода в углеводороде, *N*	Молекулярная масса сорбата, *M*	Емкость адсорбента, г/г
1	Октан	8	114,22	3,3
2	Декан	10	142,29	5,8
3	Ундекан	11	156,31	6,4
4	Пентадекан	15	212,42	9,0
5	Гексадекан	16	226,45	10,3
6	Бензол	6	78,12	7,9
7	Толуол	7	92,14	7,1
8	Стирол	8	104,15	6,7
9	Ксилол	8	106,17	6,5
10	Кумол	9	120,19	5,7

матического углеводорода не приводит к резкому изменению сорбционной способности фильтрующего материала (*табл. 2*).

Изменение сорбционной емкости фильтра второго структурного варианта в зависимости от линейной скорости фильтрования воды (**V**) достоверно (R^2 = 0,946) аппроксимируется уравнением линейной регрессии:

$$E = -332{,}21\ V + 11{,}85 \quad (7)$$

При фильтровании нефтесодержащей воды с увеличением V от $1{,}415 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}659 \cdot 10^{-3}$ м/с перепад давления в фильтре (DP, Па) возрастает и достоверно (R^2 = 0,969) изменяется по линейному закону:

$$\Delta P = 759206\ V - 556{,}69 \quad (8)$$

При скорости фильтрования воды, равной $5{,}659 \cdot 10^{-3}$ м/с, разница между перепадами давления в слоистом фильтре в начале и после полного использования адсорбционной емкости фильтрующего материала составляет 219,79 Па, что в три раза меньше перепада давления в фильтре сплошной загрузки адсорбента (659,34 Па).

Анализ результатов, полученных с применением первого и второго вариантов фильтра, логически привел нас к формированию *третьего варианта структуры фильтра*. Двухдисковый фильтр в исходном положении, т.е. при расстоянии между дисками и от входного патрубка 20 и 30 мм, соответственно, имеет емкость 12 г/г. С увеличением расстояния между дисками на 40, 100, 140, 150 мм емкость фильтра также, как и в случае второго варианта структуры фильтра, возрастает до определенного значения, проходит через максимум, а затем уменьшается: 13,2; 15,4; 17,9; 16,0 г/г, соответственно (*табл. 1*). В ходе исследования структурных параметров фильтров становится понятно, что выявленная закономерность в изменении емкости фильтрующего материала в зависимости от числа дисков и расстояния между ними связана с определенным гидродинамическим эффектом. С целью проверки этого предположения были определены емкостные характеристики многослойного напорного фильтра в форме усеченного конуса. *Четвертый вариант структуры фильтра* содержит такой же набор основных элементов, как и в случае первых трех вариантов фильтра с той разницей, что корпус фильтра и съемная насадка выполнены в форме усеченного конуса. В одних условиях нефтесодержащую воду подавали на фильтр через патрубок узкого отверстия фильтра, очищенную воду отводили через патрубок широкого отверстия фильтра, в других условиях фильтрование проводили в обратном направлении. Внутренний диаметр фильтра с узкого отверстия 0,028 м, с широкого 0,064 м, высота фильтра 0,180 м, объем фильтра 0,314 м^3. Фильтр содержит 4 диска, расположенных на расстоянии 20 мм друг от друга и на расстоянии 30 мм от входного патрубка. Размер перфорации дисков 1 мм. Фильтрование проводили при горизонтальном расположении фильтра. В ходе фильтрования воды изменяли расстояние между попарно расположенными дисками. Значения сорбционной емкости фильтрующего материала (нитрона) при различных вариантах структуры фильтра данной конструкции представлены в *табл. 3*. Из нее видно, что с удалением попарно расположенных фильтрующих слоев друг от друга значение емкости фильтра изменяется так же экстремально, как и во втором и

Таблица 3

Изменение емкости четырехслойного конус-фильтра в зависимости от структурных параметров

№ опыта	Расстояние между попарно расположенными слоями, мм	Емкость фильтра при подаче воды в фильтр, г/г	
		с узкого отверстия	с широкого отверстия
1	20	3,4	2,3
2	40	7,8	6,0
3	60	3,4	5,2
4	80	2,1	4,5

третьем вариантах фильтра, В условиях подачи воды в корпус фильтра с узкого входа при равномерном расположении слоев (20 мм) емкость фильтра (3,4 г/г) выше, чем при подаче воды с широкого входа (2,3 г/г).

Полученные значения емкости волокнистых материалов в условиях фильтрования значительно ниже (на 24—27 удельных единиц) емкости тех же адсорбентов по углеводородам в статических условиях [4]. Резкое уменьшение способности волокнистых материалов к сорбции нефтепродуктов в гидродинамических условиях характеризует слабое взаимодействие углеводородов с их поверхностью, что подтверждается термодинамическими параметрами этого взаимодействия. Так, энтальпия взаимодействия адсорбент - сорбат на примерах полипропиленовое волокно - декан и полиакрилонитрильное волокно - декан составляет 0,80 и -0,85 Дж/г адсорбента, соответственно. На основании определенных значений среднего размера ячеек (радиуса пор), образованных при пересечении элементарных волокон фильтрующего материала, и предельных размеров эмульгированных нефтепродуктов в воде можно предположить в общем виде следующий механизм отделения дисперсной фазы при непосредственном контактировании эмульсий типа «масло в воде» с поверхностью адсорбентов в гидродинамических условиях. Диаметр большинства микрокапель эмульсий больше размера ячеек волокнистого материала, поэтому при фильтровании эмульсии в момент соприкосновения микрокапель с поверхностью волокнистого материала начинается процесс обволакивания филаментов (волокон) микрокаплями нефтепродуктов и их ограниченное растекание. Часть микрокапель, прикрепленных к филаментам, будет укрупняться за счет микрокапель, поступающих из эмульсии, а другая часть — за счет слияния с соседними. Укрупненные микросферы будут пронизываться несколькими отдельными волокнами, прилегающими близко друг к другу. Волокна, находящиеся в поперечном сечении, будут препятствовать перемещению капли вдоль потока эмульсии, а волокна в продольном сечении будут тянуть каплю вдоль линии тока. Таким образом, крупные микросферы будут приобретать подвижность. При дальнейшем движении жидкости в пористой среде капли будут периодически терять массу и затем накапливать ее. При значительном заполнении порового пространства материала фильтра возрастет гидродинамическое сопротивление потоку эмульсии. При заполнении слоя фильтра до определенной величины установится динамическое равновесие между количеством поглощаемой и уносимой из слоя фильтра углеводородной фазы эмульсии, поэтому использование емкости фильтра будет происходить послойно. Однако легкость отделения эмульгированных нефтепродуктов от воды непосредственно на поверхности волокон должна быть предопределена еще в падающей струе водонефтяной эмульсии. Основная роль многослойного (дискового) фильтра в повышении адсорбционной емкости волокнистого фильтрующего материала заключается в принципе перехода от турбулентного потока к ламинарному течению в струе. При прохождении турбулентного потока нефтеводной эмульсии через перфорированный диск формируются определенно направленные струи. В строго направленной струе в течение определенного периода времени действует сила натяжения, которая определяет и поддерживает в струе ламинарное течение. За время существования струи под действием силы натяжения в струе развивается процесс эффективного сепарирования эмульгированных углеводородных частиц (микрокапель) и накопление (всплывание) их в верхнем объеме фильтра из-за меньшей плотности и скорости падения нефтепродуктов в сравнении с водой. Кроме того, при прохождении строго направленной струи через перфорацию диска не исключена возможность действия элементов гидроциклонирования. Этот гидродинамический эффект дополнительно усиливает разделение эмульсии.

В разработанных и изученных структурных вариантах фильтра вышеизложенный принцип неоднократно подтверждается. Действительно, с увеличением продолжительности существования струи или с увеличением расстояния между двумя парами дисков (*второй вариант фильтра*) и между двумя дисками (*третий вариант фильтра*) до опре-

деленного значения адсорбционная емкость фильтров возрастает (*табл. 1*). Однако при расстояниях выше экспериментально найденных пределов емкость фильтров уменьшается. Емкость фильтров также уменьшается с увеличением расстояния между входным патрубком и первым фильтрующим слоем, диаметра перфорации дисков, угла наклона фильтров больше 15° (*рис. 4*) и с расширением входного отверстия фильтра, выполненного в форме усеченного конуса (*табл. 3*). Структурные параметры, понижающие емкость фильтров по нефтепродуктам, соответствуют той ситуации, в которой происходит разбалансировка направленности струи или нарушение режима ламинарного течения.

Заключение

Найденное конструкционно-структурное решение фильтра очистки нефтесодержащих вод основано на принципе трансформирования турбулентного потока в ламинарное течение. Этот принцип реализован с помощью перфорированных дисков, расположенных в корпусе фильтра на определенном расстоянии между собой и от входного патрубка. Применение фильтра с оптимальными структурными параметрами позволяет увеличить емкость тривиального фильтрующего волокнистого материала в 10— 15 раз и уменьшить перепад давления в фильтре в 3 раза по сравнению с фильтром сплошной загрузки тем же волокнистым материалом. Конструкция фильтра имеет много структурных вариантов из-за легкости ее модернизации. Так, секционный опытно-промышленный вариант дискового фильтра был успешно испытан в реальных условиях очистки воды от органических контаминаций при объемной скорости фильтрования 1,2 м^3/ч и перепаде давления в фильтре 40530 Па (0,4 атм).

Литература

1. Дерягин Б.В. Микрофлотация: водоочистка, обогащение / Б.В. Дерягин, С.С. Духин, Н.П. Рулев. М.: Химия, 1989. 112 с.
2. Акопов Е.О. Разработка сорбционного способа разделения водонефтяных эмульсий. Дис. ... канд. техн. наук. М., 2005. 158 с.
3. Говорова Ж.М. Интенсификация процессов очистки воды, содержащей антропогенные примеси // Вода: химия и экология. 2012. № 7. С. 30–38.
4. Пат. 2071829 РФ / Сорбент нефтепродуктов. Дмитриева З.Т., Быстрицкая М.А., Былина И.В. Заявлено 21. 04 1993. Опубликовано 20. 01. 1997, Бюл. № 2.
5. Пат. 2081672 РФ / Фильтр для очистки воды от нефтепродуктов. Дмитриева З.Т., Былина И.В., Родионова Н.И. Заявлено 23. 12. 1994. Опубликовано 20. 06. 1997, Бюл. № 17.
6. Пат. 2092224 РФ / Фильтр для очистки воды. Дмитриева З.Т., Тихонова Л.Д., Былина И.В., Родионова Н.И. Заявлено 18. 01. 1993. Опубликовано 10. 10. 1997, Бюл. № 28.
7. Григоров О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина, К.П. Тихомолова, Д.А. Фридрихсберг, Ю.М. Чернобережский. М. — Л.: Химия, 1964. 326 с.

Z. T. Dmitrieva

HIGH-EFFICIENCY ADSORPTION WATER TREATMENT FROM HYDROCARBONIC COMPONENTS USING DISK FILTER WITH VARIABLE-SPEED FLOW

Treatment filter for oil-containing water was developed. It is based on a principle of transformation of turbulent to laminar flow. The principle was assisted using perforated disks located at determinated interval from each other in filter construction. Optimization of constructional-structural filter variants with the highest adsorption capacity of filter fiber material was carried out. Dependences of adsorption capacity change on its constructional parameters, physico-chemical characteristics of sorbent, chemical nature of hydrocarbonic pollutant and hydrodynamic conditions of filtration are revealed.

Key words: filter, adsorbent, structure, filtration parameters

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ **СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ** ВОДЫ от тяжелых МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены и проанализированы закономерности сорбции ионов тяжелых металлов на различных типах полимерных и минеральных сорбентов. Показаны основные факторы, влияющие на сорбционные процессы. Приведены сопоставительные данные по сорбции ионов тяжелых металлов в зависимости от различных факторов. Основной акцент делается на практическую направленность исследований в этой области.

Н.Т. Кахраманов*, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом модификации и переработки полимеров, Международный научно-технический комплекс «Интергео-Тетис»

Р.Ш. Гаджиева, научный сотрудник химико-технологического факультета, Азербайджанская государственная нефтяная академия

А.М. Гулиев, чл-корреспондент Национальной Академии Наук Азербайджана, доктор химических наук, профессор, директор, Институт полимерных материалов

М.М. Агагусейнова, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

Введение

Каждое открывающееся новое предприятие нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и др. отраслей промышленности мы воспринимаем как большое событие, полагая, что тем самым создаем новые рабочие места, улучшаем экономическую ситуацию в регионе или в целом по стране. Но при этом не пытаемся задумываться о том, что этим самым по принципу «бумеранга» мы продолжаем наносить непоправимый вред окружающей среде и своему здоровью. Объясняется это тем, что никакие существующие в мире новшества и инновационные технологии сегодня не в состоянии полностью решить вопросы, связанные с токсичными отходами этих производств и, тем более, с их утилизацией. Сегодня человечество не владеет совершенными безотходными технологиями и поэтому не готово предпринять какие-либо «сверхестественные» меры, чтобы свести до уровня реального ПДК результаты своей деятельности. С другой стороны, правительства всех стран заинтересованы в создании и расширении производств, независимо от того, к какому последствию это приведет. Объясняется это тем, что их интересуют сегодня другие глобальные проблемы, связанные со снижением напряженности с рабочими местами и в социальной сфере. Поэтому, несмотря на официальные обращения экологов и ученых всех стран в правительственные органы, это, как и следовало ожидать, не оказало какого-либо вразумительного действия на эколого-техническую политику всех стран.

Поэтому в данной работе мы попытались дать научное обозрение проблемам, связанным с загрязнением водной среды тяжелыми металлами (**ТМ**), с рассмотрением способов их локализации и очистки минеральными и полимерными сорбентами. Понятно, что по мере развития и расширения различных производств происходит постоянное и нарастающее загрязнение окружающей среды углеводородами и ТМ [1, 2]. При этом загрязняется не только почва и водные объекты, но и воздух, который, как известно, отрицательно влияет на окружающую среду и здоровье людей и животных. Учитывая вышеизложенное, необходимо осуществлять комплексный подход к решению этой проблемы. Но для этого, в первую очередь, следует уяснить для себя, какой смысл мы вкладываем в понятие «ТМ». Если это связывать только с величиной удельного веса металла, то этого недостаточно для того, чтобы вести столь обширные и дорогостоящие разработки по их извлечению из воды. Поэтому довольно весомым аргументом в пользу необходимости очистки природной водной среды является степень влияния металлов на здоровье человека. Есть металлы, которые даже при незначительном попадании в организм наносят непоправимый вред его здоровью с возможным летальным исходом. В то же время, есть металлы, которые являются составной частью организма, выполняющие при определенных микродозах полезную и нужную миссию по укреплению иммуни-

*Адрес для корреспонденции: najaf1946@rambler.ru

тета человека. Так, например, если ртуть, сурьма, кадмий, свинец и их соединения являются опасными для жизни, то такие ТМ как цинк, хром, медь, железо и др. в микродозах считаются необходимыми компонентами питания. Если в организме человека содержание ионов меди, кобальта или хрома не превышает необходимой дозы, то их можно рассматривать как микроэлементы. При их значительном превышении в организме в полную силу вступает термин «ТМ». Поэтому можно будет согласиться с мнением о том, что нет вредных веществ, а есть опасные их концентрации для здоровья человека.

Согласно одной классификации к ТМ причисляют 40 элементов с высокой атомной массой и плотностью свыше 6,0 г/см^3, по другой в эту группу входят цветные металлы с плотностью больше, чем у железа (свинец, медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, олово, сурьма, висмут, ртуть). По другим источникам к ТМ относят 43 из 84 металлов, т.е. те, у которых плотность больше 5,0 г/см^3 [3, 4].

Принимая во внимание, что в литературе приводятся неоднозначные оценки понятия «ТМ», мы в данном обзоре попытаемся рассмотреть, в основном, вещества, сбрасываемые в водные объекты в результате производственной деятельности человека, накопление которых в природной среде представляет серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичности.

Сточные воды большинства предприятий загрязнены ионами ТМ, которые в отличие от углеводородов не подвергаются разложению, а перераспределяются между компонентами водной среды. Далее они попадают в живые организмы, способствуя, тем самым, развитию опасных и не всегда обычных заболеваний. Совершенствование технологий производств лишь в незначительной степени влияет на сохранение водных объектов. Становится очевидным, что необходимо расширять исследования в направлении создания высокоэффективных сорбентов, способных свести до минимума загрязнение водных объектов и почвы.

В результате исследований, проводимых многими учеными в этом направлении, можно выделить несколько основных методов очистки сточных вод: механические, физико-химические, химические, биологические и смешанные. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки

Ключевые слова: сорбенты, сорбция, очистка, тяжелые металлы, токсичность

и в значительной мере зависит от масштаба загрязненного водного объекта и типа загрязняющего вещества. Систематизация исследований в этой области показала преимущество сорбционных методов очистки с использованием различных минеральных и полимерных сорбентов [5].

Результаты и их обсуждение

Полимерные сорбенты ионов ТМ

Среди полимерных сорбентов наиболее часто для сорбции ТМ и углеводородов упоминается пенополиуретан (**ППУ**) [6]. В зависимости от химической природы и соотношения исходных компонентов в макромолекулах ППУ содержатся помимо значительного количества уретановых групп и другие функциональные группы: простые эфирные –O-, сложные эфирные –C(O)-O-, амидные –C(O)-NH-, мочевинные NH_2-C(O)-NH_2, а также ароматические $-C_6H_6$ и алифатические $-CH_2$-радикалы [7, 8].

Таким образом, в макромолекулах ППУ, кроме гидрофобных (углеводородных, ароматических) и гидрофильных (уретановых, амидных, мочевинных, эфирных или сложноэфирных) групп, содержатся концевые толуидиновые группы, обладающие высокой реакционной способностью. Растущий интерес к ППУ связан не только с особенностями состава макромолекулы и наличием полярных групп, но и ее макроструктурой. Пенополимерный сорбент на основе ППУ состоит из пор и ячеек с мембранной структурой, что позволяет использовать его для эффективной сорбции полярных и неполярных соединений [9-12]. Наличие системы пор и ячеек обеспечивает возможность диффузии сорбата в более глубоко расположенные его участки. При этом извлечение соединений происходит не только за счет адсорбции (поверхностным поглощением), но и в результате абсорбции (поглощением всем объемом полимера). По существу ППУ сорбируют молекулы, растворяя их на поверхности своих мембран. Большое разнообразие адсорбционных центров на поверхности и в объеме ППУ обуславливает целый комплекс взаимодействий сорбент — сорбат, среди которых основными являются ван-дер-ваальсовы, электростатические, водородные связи. Роль каждого из этих типов связей во многом зависит от строения звена полимера и химической природы сорбируемых молекул [13].

Среди сорбентов, применяемых для сорбционного концентрирования разных веществ, а также в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа, важное место занимают ППУ с ячеистой мембраноподобной макроструктурой. В работах [13, 14] было показано, что концевые толуидиновые группы ППУ способны вступать в некоторые типичные для мономерных ароматических аминов реакции с образованием интенсивно окрашенных продуктов (диазотирование, азосочетание, окисление активным хлором и конденсация с формальдегидом). Хемосорбционные процессы с участием ППУ протекают быстро и в относительно мягких условиях. На основании проведенных исследований авторы рекомендовали ППУ в качестве полимерных хромогенных реагентов для определения свободного активного хлора и нитритионов.

Сорбционные процессы на ППУ можно интерпретировать с позиции экстракционного и катион-хелатного механизмов. Согласно экстракционному механизму ППУ можно представить как твердый полимерный экстрагент, который обладает способностью растворять сорбируемые органические реагенты в полимерных мембранах своей ячеистой макроструктуры [11, 12]. Эффективность извлечения органических соединений ППУ по экстракционному механизму можно повысить путем введения неорганических солей в систему водные растворы — ППУ [14]. В присутствии солей эффективность сорбции возрастает в ряду K < Na < Li. Характерно, что двухзарядные катионы на эффективность извлечения оказывают гораздо большее влияние, чем однозарядные, т.е. наблюдается характерный для экстракции эффект высаливания.

По катион-хелатному механизму ППУ способен извлекать отрицательно заряженные формы органических соединений, такие как анионные ПАВ, сульфофталеиновые и азокрасители. Сорбция перечисленных выше соединений увеличивается в следующем ряду: Li < Na < Cs < Rb < K < NH_4. Наличие различных типов реакционноспособных групп в составе ППУ предрасполагает к протеканию хемосорбционных процессов. Так, например, концевые толуидиновые группы ППУ при определенных условиях могут вступать в некоторые типичные для мономерных ароматических аминов реакции с образованием интенсивно окрашенных продуктов (диазотирование, азосочетание, окисление активным хлором и т.д.) [15, 16].

В работе [14] было показано, что хемосорбционные процессы с участием ППУ протекают быстро и в относительно мягких условиях (при комнатной температуре, в водных растворах и при низкой концентрации вступающих в реакцию модификаторов). Контроль за протеканием этих реакций осуществлялся с помощью метода ИК-спектроскопии. Из сопоставительного анализа ИК-спектров модифицированных ППУ было установлено, что они отличаются от спектров исходного образца. Показано изменение и смещение полос поглощения, появление новых полос, однозначно доказывающих протекание химической реакции с участием функциональных групп ППУ.

В настоящее время актуальной задачей является исследование сорбционных свойств полимерных целлюлозосодержащих материалов и установление закономер-

ностей протекания сорбционных процессов с их участием. Это особенно необходимо в производстве сорбционных материалов, используемых для очистки водных растворов, пищевых систем и биологически активных добавок. Для реализации этих задач особое внимание стали привлекать исследования, направленные на использование различных дешевых растительных продуктов — древесины, льна, хлопка и т.д. [16]. Были получены изотермы сорбции ионов ТМ хлопковой целлюлозой из водных растворов их сульфатов. Обработка изотерм в линейных координатах уравнения Лэнгмюра позволила авторам рассчитать величины предельной сорбционной емкости хлопковой целлюлозы для ионов Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+}, которые составили, соответственно, 0,51; 0,23; 0,20; 0,16 и 0,12 моль/кг. В ходе исследования удалось установить, что модифицированный азотсодержащим полимером (Полидоном-А) сорбент на основе целлюлозы обладает достаточно высокой сорбционной емкостью и может быть предложен для очистки водных растворов от ионов ТМ.

Исследование термодинамических закономерностей процессов адсорбции является одной из самых сложных задач классической феноменологической термодинамики. Как показывает анализ литературных источников [17-20] в настоящее время отсутствует обобщающая модель процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях. В качестве возможных механизмов сорбции ионов металлов целлюлозосодержащими материалами рассматриваются процессы ионного обмена на группах –COOH, комплексообразования за счет взаимодействия с OH-группами, а также с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы. При этом для описания экспериментальных изотерм используются модели сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, теория мембранного равновесия Доннана, закон действующих масс (уравнение Никольского), а также теория объемного заполнения микропор.

В работе [21] рассмотрены и обобщены закономерности сорбции ионов ТМ целлюлозой и ее производными из водных растворов различной природы. Среди возможных механизмов связывания ионов металлов целлюлозосодержащими материалами указываются как ионный обмен, так и комплексообразование с участием карбоксильных и гидроксильных групп, а также физическая адсорбция. В ряде работ [22-25] предполагают, что во взаимодействии ионов металлов с целлюлозой принимают участие карбонильные и гидроксильные группы полимера. При помощи ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии для модельных образцов метил-β-глюкопиранозоида косвенно подтверждено образование комплексных соединений $ZnCl_2$ с целлюлозой.

Результаты обобщения проведенных в мировой практике исследований позволяют сделать вывод о том, что в качестве активных групп полимеров могут выступать –COOH, -H, -CO, $-OPO_3H_2$, $-P_2O_7H_3$, а также все атомы кислорода элементарного звена целлюлозы. Среди возможных механизмов связывания ионов металла целлюлозосодержащими материалами указываются ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, комплексообразование с участием групп –OH, ионный обмен плюс комплексообразование для групп –COOH и $-OPO_3H_2$, а также физическая сорбция. При этом взаимодействие целлюлозы с металлом может осуществляться с участием негидратированных и гидратированных катионов, а также гидроксилкомплексов с образованием водородных связей [21]. На основании вышеизложенного можно полагать, что по мере накопления экспериментальных данных по сорбции ионов металлов целлюлозосодержащими полимерными сорбентами мы приближаемся к изучению природы сорбционных центров и окончательному выяснению механизма процессов сорбции с ионами металлов.

Для очистки воды в ряде случаев применяют волокнистые материалы на основе синтетических полимеров. В частности, имеются разработки [26] по технологии получения волокнистых материалов из отходов термопластичных полимеров нетрадиционным безфильерным способом. По этой технологии представляется возможным комплексно решать задачи по очистке воды. Волокнистые сорбенты являются дешевыми и доступными, в то же время обладают хорошими фильтрующими свойствами, высокой химической стойкостью, прочностью, устойчивостью к истиранию. Ранее была исследована сорбционная способность полипропиленового волокна по отношению к ряду металлов [27, 28]. Показано, что наиболее эффективно из воды извлекаются элементы, образующие в средах близких к нейтральным, прочные гидроксокомплексы. Исследование степени извлечения ионов металлов из водных сред сорбентами

на основе полипропилена (**ПП**) и полиэтилентерефталата (**ПЭТФ**) показало, что оба волокнистых материала обладают примерно одинаковой сорбционной способностью, которая не зависит от природы полимера, а определяется индивидуальными свойствами элементов. Из раствора наиболее интенсивно извлекаются Al, Cr, Fe, Pb, т.е. те элементы, которые способны к образованию прочных гидроксокомплексов или малорастворимых гидроксидов. Они, как правило, многозарядны и обладают большей поляризуемостью. Степень извлечения ионов металлов зависит от констант устойчивости гидроксокомплексов [27, 28].

В зависимости от типа взаимодействия сорбента с сорбатом различают физическую адсорбцию, хемосорбцию и ионный обмен. В случае использования полимерных волокон не исключен ионообменный механизм сорбции ионов металлов. Последнее обстоятельство возможно благодаря наличию карбонилсодержащих групп разного типа, в том числе карбоксильных, образующихся в процессе термоокислительной деструкции при переработке полимеров. Определение полной обменной емкости сорбентов показало, что они обладают незначительной емкостью как катионообменники (для ПП 0,010 ммоль-экв/г, для ПЭТФ 0,025 ммоль-экв/г), которая явно недостаточна, чтобы приводить к такой высокой сорбционной способности полимеров. Для придания полимерам гидрофильных свойств последние подвергали термохимическому окислению перманганатом калия в кислой среде. Результаты ИК-спектрального анализа не показали каких-либо существенных изменений в структуре полипропиленового волокна. Наблюдалось лишь незначительное возрастание кислородсодержащих групп в области валентных колебаний (1707 $см^{-1}$). Однако это привело к некоторому снижению сорбционной способности гидрофильных сорбентов. По всей вероятности, вследствие отрицательной адсорбции концентрация гидратированных ионов уменьшается вблизи поверхности раздела фаз «раствор — гидрофобный полимер» и «раствор — газ» [27, 28].

В работах [29, 31] проведено комплексное исследование по повышению чувствительности и степени извлечения Pb (II), Cd (II), Ni (II) полимерными комплексообразующими сорбентами на основе полистирола, содержащего в своей структуре гидрокси-азо-функционально-аналитические группы (**ФАГ**) и n-заместители различной электронной природы (NH_2, NO_2, SO_3H, CH_3, Br, COOH, AsO_3H_2). Для систем «сорбент — элемент — третий компонент» экспериментально установлены параметры оптимального значения pH среды, при котором происходит образование тройной системы; выявлены факты смещения pH сорбции в кислую область благодаря влиянию структуры и свойств третьего компонента. Разработаны методики предварительного концентрирования, выделения и спектрофотометрического определения микроколичеств ионов металлов сорбентами на основе полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензола, которые позволяют количественно (R^3 98%) с высоким коэффициентом концентрирования извлекать рассматриваемые катионы из больших объемов водных растворов в фазу сорбента массой 0,05 г. Разработанные и апробированные на конкретных объектах сорбционно-спектрофотометрические методики характеризуются экспрессностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью результатов исследования.

Изучено конкурентное связывание ионов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} на ионообменных смолах (карбоксильной Д113, имнодиацетатных Д463 и ТР207) и на хелатном волокнистом ионообменном материале «Аквален-2». Получены ряды селективности для исследуемых материалов. Рассчитаны конкурентные константы связывания и константы скорости адсорбции, установлено, что «Аквален-2» имеет наилучшую кинетику сорбции и сродство к ионам Pb^{2+} и Cd^{2+} по сравнению с традиционными ионообменными материалами. Материал ТР207 показал сродство к ионам Cu^{2+} [32].

В работе [33] основной целью исследования являлась разработка и внедрение в аналитическую практику новых эффективных комбинированных методик индивидуального выделения, концентрирования и определения микроколичеств хромат-, нитрат- и селенит-ионов в анализе природных и сточных вод с использованием полимерного сорбента, обладающего высокой избирательностью, сорбционной емкостью, полнотой извлечения и хорошими кинетическими свойствами. Автором проведен систематический анализ физико-химических и аналитических свойств новой группы полимерных сорбентов с функционально-аналитической

аминогруппой и заместителями различной электронной природы и процессов концентрирования хромат-нитрат- и селенит-ионов. Эти сорбенты сорбируют хромат-ионы при кислотности среды больше 2 М HCl в течение 15-60 мин; нитрат-ионы — в интервале pH 0,5-2,1 в течение 20-35 мин; селенит-ионы — в интервале от 0,01 М до 2 М в течение 20-40 мин при комнатной температуре и постоянном перемешивании; рассмотрен химизм процесса сорбции. Способность сорбентов к образованию ионных ассоциатов обусловлена наличием в полимерной матрице сорбента протонированных химически активных аминогрупп. Впервые получены данные ИК-спектроскопии для соединений сорбентов с исследуемыми анионами, в результате которых подтверждено участие функционально-аналитической аминогруппы в хемосорбции.

Решение проблемы предварительного концентрирования ионов металлов в больших водоемах или других объектах является актуальной задачей современной аналитической химии. Высокая потенциальная токсичность, канцерогенность и биохимическая активность хрома предполагают необходимость его оперативного контроля [34]. При решении данной задачи особое место занимают полимерные комплексообразующие сорбенты (**ПКС**) [35]. Интерес к этому классу соединений обусловлен, в первую очередь, уникальным спектром их свойств, позволяющим использовать ПКС в химическом анализе как средство повышения чувствительности определения следовых количеств элементов, их избирательного концентрирования из растворов сложного состава, разделения и более эффективного извлечения для последующего определения инструментальными методами [36]. В результате проведенных исследований установлено, что количественная сорбция (R = 96-100 %) наблюдается при постоянном перемешивании в интервале pH 2,6–5,1, причем с введением заместителей в параположении к OH'-группе ФАГ сорбента величина pH_{50} сорбента изменяется, что связано с электронным влиянием заместителей. Таким образом, был выявлен интервал кислотности среды, в котором наблюдается максимальная степень извлечения ионов хрома полимерными комплексообразующими сорбентами и установлена продолжительность сорбции и влияние на нее температурного фактора [37].

Извлечение ионов металлов из сточных вод и технологических растворов является одним из важных и проблематичных направлений исследования. Для решения этой проблемы авторами работы [38] был предложен метод совместного осаждения ионов металлов с карбамидоформальдегидными полимерами **(КФП)**. В результате совместного осаждения карбамида с формальдегидом в водных растворах с солями металлов образуются КФП, которые конденсируются с образованием нерастворимого осадка, а соли металлов гидролизуются до малорастворимых соединений и также выпадают в осадок. Следует отметить, что процесс совместного осаждения ионов металлов с КФП сложен и включает в себя, как процессы химического взаимодействия ионов металлов с полимерами, так и физическую сорбцию их полимерами. Последние в отвержденном виде имеют достаточно высокоразвитую внутреннюю поверхность и обладают сорбционными свойствами, характеризующими структуру полимера [39]. Для уточнения роли физической сорбции в данном процессе и оценки влияния соосажденных ионов металлов на структуру полимеров были проведены исследования сорбции ионов металлов на чистом и на модифицированном КФП. Под модифицированными КФП подразумеваются сорбенты, соосажденные с ионами сорбируемого металла. В качестве объекта исследования использовали молибден, извлечение которого из промышленных стоков с помощью КФП позволит получить молибденсодержащие микродобавки для удобрения, используемого в сельском хозяйстве [40]. Авторы полагают, что физическая сорбция в изучаемом процессе не является определяющей. Основной стадией процесса, ответственной за поглощение ионов металлов при совместном осаждении их с КФП, являются химические процессы. Функциональные группы полимера вступают в химическое взаимодействие с ионами металлов, формируя при отверждении полимеры, структурно связанные с неорганическими соединениями металлов. Наличие функциональных групп, ответственных за образование химических связей металлов с карбамидоформальдегидными полимерами, установлено на основании ИК-спектроскопии и элементного анализа [41].

Таким образом, анализируя состояние проблемы по полимерным сорбентам, предназначенным для извлечения ионов метал-

лов из водной среды, можно констатировать, что исследования в этом направлении в большинстве своем носят отрывочный и несистемный характер. Объясняется это тем, что для изучения этих вопросов мы должны иметь четкую классификацию полимерных сорбентов не только по типу и назначению, но и по их структурным особенностям и составу. Необходимо предопределить, какие именно функциональные группы в полимерах ответственны за сорбцию той или иной группы ионов металлов и как влияет молекулярный дизайн и сочетание различных функциональных групп в полимерах на их сорбционные процессы. Отсутствуют систематические исследования по изучению влияния диаметра пор и ячеек, объемной массы (кажущейся плотности) пенополимерных сорбентов на кинетические закономерности сорбции ионов ТМ, хотя именно это направление, на наш взгляд, определяет перспективные возможности улучшения сорбционных характеристик [42, 43]. Совершенно очевидно, что будущее полимерных сорбентов будет связано с использованием пенополимерных материалов, т.к. в этих сорбентах процесс сорбции протекает не только на поверхности, но и по всему объему образца (на мембранной поверхности ячеек). Следует также отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии смесей полимеров с различными полярными группами на характер протекания сорбционных процессов. Создавая сорбенты на основе смесей полимеров, мы смогли бы практически вплотную подойти к реализации проблемы избирательной сорбции и получению полимерных сорбентов с заранее заданными сорбционными характеристиками. Причина столь дезориентированного подхода к использованию полимеров в качестве сорбентов, по-видимому, заключается в том, что для решения этих вопросов необходимо осуществлять правильный подход к проблеме модификации структуры полимеров. Такими подходами для формирования эффективного сорбента являются механо-химический синтез в процессе реакционного перемешивания и вспенивания полимерных смесей, получение композиционных материалов с полимерными и минеральными наполнителями, а также методы химической или физической модификации полимеров с прививкой различных типов функциональных групп на их макромолекулы.

Минеральные сорбенты ионов ТМ

За последние годы значительно возрос интерес к низкомодульным активированным углеродным волокнистым материалам (**АУВМ**), которые могут быть использованы в различных областях промышленности, в бытовой сфере, медицине и т.д. Однако расширение объемов потребления АУВМ сдерживается из-за их высокой стоимости. В связи с этим, проведение комплекса исследований в направлении совершенствования технологии производства АУВМ, снижения энергозатрат, повышения выхода готового продукта является весьма актуальной проблемой.

В работах [44-46] авторы основной акцент делали на создание научно обоснованных и экономически целесообразных ресурсосберегающих технологий получения АУВМ на основе гидратцеллюлозных волокон. Главным моментом является применение в качестве пиролитических добавок бикомпонентных систем — $NH_4Cl/CO(NH_2)_2$, $(NH_4)_2SO_4/CO(NH_2)_2$, $NH_4H_2PO_4/CO(NH_2)$,$NH_4Cl/(NH_4)_2SO_4$, обеспечивающих создание высокоэффективных процессов производства углеродных волокон. Разработаны технологические схемы, позволяющие регулировать пористую структуру и электропроводность активированных материалов — параметры получения высокоэффективных микропористых сорбентов и

режимы получения токопроводящих АУВМ в процессах десорбции и каталитического окисления органических летучих веществ за счет прямого нагрева сорбентов электрическим током, а также возможность их использования в высокоемких источниках электроэнергии. Показана эффективность использования АУВМ в процессах адсорбции ионов платиновых металлов, золота, хрома. Получены металлсодержащие АУВМ с высокой сорбционной активностью по отношению к некоторым видам белков, вирусов и бактерий. Основные результаты работ внедрены на Светлогорском производственном объединении «Химволокно», Беларусь (РУП СПО «Химволокно), где освоен выпуск УВМ и АУВМ в опытно-промышленном и промышленном масштабах.

С точки зрения сорбции большой интерес представляют также углеродоминеральные сорбенты (**УМС**). Объясняется это тем, что они сочетают в себе свойства активированных углей, признанных одним из самых эффективных сорбционных материалов, и минеральных сорбентов (силикагели, алюмосиликаты). Благодаря действию ван-дерваальсовских сил, неполярная углеродная часть таких материалов эффективно адсорбирует органические соединения (красители, нефтепродукты, ПАВ), а полярная (минеральная часть) извлекает из водной фазы ионы металлов по механизму ионного обмена [47-49]. В ходе исследования автором работы [50] установлено, что наибольшей сорбционной емкостью среди УМС, полученных из сапропелей, обладают сорбенты, карбонизированные при температуре 700-800 °С. При этом поверхность мезо-макропористой структуры сорбента представлена углеродными и минеральными фрагментами. Показано, что адсорбция органических веществ на УМС из сапропеля описывается уравнением Лэнгмюровского типа и уравнением Фрейндлиха. В процессе сорбции органических веществ из водных растворов увеличение размера молекул сопровождается повышением коэффициента их распределения. Найдено, что сорбция ионов металлов по механизму ионного обмена описывается уравнением Лэнгмюра (для ионов хрома (III) a_∞ = 0,66 ммоль/г, b = 0,59; меди (II) a_∞ = 0,39 ммоль/г, b = 0,46; никеля (II) a_∞ = 0,36 ммоль/г, b = 0,44). При переходе в ряду активности от ионов хрома (III) к ионам бария коэффициенты распределения уменьшаются более чем в 20 раз. Разработанные сорбенты позволяют осуществить единовременную сорбцию на УМС ионов меди (II) и нефтепродуктов, АПАВ, метиленового голубого, фенола.

В процессе изучения сорбционных методов очистки водной среды немаловажное значение приобретает разработка и использование наиболее дешевых и доступных минеральных сорбентов как искусственного, так и естественного происхождения. Такие сорбенты характеризуются развитой удельной поверхностью, высокой поглотительной способностью по парам, жидкостям и растворенным веществам [51]. Рассматриваемый в этой работе кремнийсодержащий материал (кремнегель) является крупнотоннажным отходом производства фторида алюминия, который содержит в своем составе около 80% диоксида кремния. Основными сопутствующими компонентами кремнегеля являются AlF_3, $Al(OH)_3$, H_2SiF_6 в количествах, не превышающих 6%. Исследование сорбции проводилось в статических условиях на модельных растворах ТМ (Cd^{2+}, Cu^{2+}) с концентрацией 100 мг/л при соотношении Т:Ж = 3:100 и температурах 25, 35 и 45 °С. Концентрацию металла определяли с использованием ионоселективного электрода. В процессе исследования было установлено, что с увеличением температуры значения адсорбционной емкости по ионам кадмия уменьшаются, что, по мнению авторов, свидетельствовало о физической природе процесса сорбции на немодифицированном адсорбенте. С целью повышения активности сорбента его поверхность модифицировали одноосновными предельными карбоновыми кислотами (пальмитиновой и стеариновой). Содержание модификатора не превышало 15% от общей массы сорбента. В результате модифицирование поверхности кремнийорганического соединения привело к повышению его сорбционной емкости по ионам кадмия в 2,4-2,7 раза. При этом модифицирование поверхности стимулировало появление сорбционной способности по ионам меди.

В работах [52-54] оценена степень очистки водных растворов от ионов меди модифицированной формой диоксида кремния. Так, например, при изучении адсорбции ионов меди модифицированным кремнегелем установлено, что с ростом температуры адсорбционная емкость сорбента возрастает. Следовательно, вследствие протекания на поверхности модифицированного алюмосиликата химических реакций имеет место хемосорбция. Образование химических со-

единений происходит благодаря наличию на поверхности адсорбента активных центров и функциональных групп, которые, взаимодействуя с частицами адсорбата, одновременно способствуют повышению его сорбционной емкости по ионам меди. Проведенные исследования показали, что модифицированные кремнийорганические отходы обладают достаточно высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам ТМ и способны конкурировать с уже используемыми для этой цели пористыми материалами.

Окисленные бурые угли Гусиноозерского месторождения Республики Бурятия содержат значительное количество гуминовых кислот (до 90% от органической массы угля). Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные, склонные к ассоциации полифункциональные природные лиганды. По мнению авторов [55] наличие карбоксильных и фенольных групп в структуре гуминовых кислот обеспечивает образование прочных комплексов этих кислот с ионами металлов, в том числе с ионами ТМ. Поэтому представляется возможным их использование в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов ТМ и детоксикации почв. Для исследования взаимодействия ионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} с гуминовыми кислотами использовали исходные растворы $FeCl_3$, $CuSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ и $Zn(CH_3COO)_2$ с концентрацией 100-1000 мг/л (в пересчете на металл) и водные растворы гуматов калия, натрия и аммония с концентрацией 20 г/л. Следует отметить, что при взаимодействии катионов железа с гуматами достигается высокая степень очистки воды (до 99%), тогда как катионы меди, никеля и цинка связываются с гуматами слабее (до 80%). Ионы Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} относятся к ярко выраженным комплексообразователям и помимо замещения Na^+, K^+ и NH^{4+} в карбоксильных группах образуют координационные связи с другими группами (амино- и метоксигруппы, эфирный кислород и т.д.) — донорами электронов, присутствующими в структуре гуминовых кислот. Такие комплексные соединения — хелаты обладают более высокой растворимостью по сравнению с обычными солями, чем можно объяснить довольно высокую концентрацию меди и никеля в маточном растворе. На основании вышеизложенного авторы этой работы пришли к выводу, что гуматы щелочных металлов и аммония являются высокоэффективными реагентами для осаждения из раствора ионов железа, меди, никеля и цинка.

Безусловно, одним из перспективных методов концентрирования ТМ является их хемосорбция в виде устойчивых хелатов на пористых носителях. При этом существует два основных варианта введения комплексообразующих групп на поверхность сорбента — модифицирование сорбента ковалентно связанными функциональными группами и иммобилизация молекул органических реагентов за счет межмолекулярного взаимодействия [56]. Следует при этом отметить, что сорбенты, полученные первым путем, обладают некоторым преимуществом. Однако их получение сопряжено с довольно сложной подготовкой, синтезом и очисткой вещества. В то же время, технологическое оформление второго варианта отличается простотой, хотя имеется ряд требований к иммобилизуемым реагентам. При этом в качестве основы применяют такие неуглеродистые пористые носители, как силикагели. В данной работе предложена методика получения сорбентов для концентрирования ионов меди на основе природного цеолита с иммобилизованным на нем висмутолом I. Показано влияние способа приготовления сорбента, величины pH и времени контакта фаз на степень извлечения ионов меди (II) в динамическом и статическом режиме. Найдены оптимальные условия сорбции ионов меди. В статических условиях показано влияние природы растворителя и способа импрегнирования цеолита раствором висмутола I при иммобилизации, а также концентрации ионов меди на сорбцию. Установлено, что при десорбции меди путем термической обработки сорбента при 500 °С ее потери составляют менее 10%.

Актуальной задачей является синтез новых модифицированных неорганических сорбентов со слоистым типом структуры на основе гидроксидов алюминия и магния, отличающихся высокой селективностью по отношению к ионам ТМ. Их отличает сорбционная емкость, практически идентичная гранулированным аналогам, лучшие кинетические свойства, минимальное сопротивление потоку раствора при сорбции в динамических условиях, а главное — большие возможности модификации с целью придания им селективности. Авторами работы [57] разработана методика синтеза новых сорбентов на основе гидроксидов магния и алюминия. Установлен их качественный и

количественный состав, приведены основные характеристики. Исследован механизм сорбции хрома (VI) и свинца (II) синтезированными сорбентами. Показана принципиальная возможность применения сорбентов на основе совместно осажденных гидроксидов **(СОГ)** магния и алюминия для очистки сточных вод, содержащих хром и свинец. Найдено, что лучшими сорбционными свойствами по отношению к хрому обладает СОГ с содержанием Mg (II) 80%, а для Pb (II) СОГ с содержанием AL (III) 80%, сорбционная емкость по отношению к которым составила, соответственно, для Cr (VI) 31,2 мг/г сорбента, для Pb (II) — 38,6 мг/г сорбента. При этом доказано, что, полученные на основе СОГ сорбенты способны поглощать протонированные и депротонированные формы хрома (VI). Процесс внедрения хрома в межслоевые пространства сорбентов происходит путем обмена с ОН-группами гидроксидов. Сорбция свинца (II) протекает в интервале pH 8-9 по смешанному механизму — ионный обмен и физическая сорбция за счет ван-дер-ваальсовских сил. На основании полученных результатов проведена опытно-промышленная проверка синтезированного сорбента СОГ Al (III) — 20% по извлечению Cr (VI) из сточных вод гальванических цехов ОАОТ «Краснодарский ЗИП». Полученные экспериментальные данные подтвердили высокую селективность сорбента к Cr (VI) и его устойчивость в многократном циклическом режиме.

Проведена работа по исследованию сорбентов на основе углей Азейского разреза Тулунского месторождения Иркутского угольного бассейна и углей монгольских месторождений Баганура и Шивэ-Ово [58]. Следует отметить, что бурые угли Азейского разреза добывают открытым способом и согласно генетической классификации являются бурыми гумусовыми, по величине естественной влажности относятся к технической группе Б-3. По сравнению с Иркутскими Монгольские угли являются окисленными. С целью получения углеродных сорбентов карбонизацию и активацию проводили по классической технологии. В ходе исследования авторами было установлено, что сорбент, полученный на основе Азейского месторождения, имеет более развитую мезо- и микропористую структуру. Сорбенты из углей монгольского месторождения **(АБШ)** имеют более развитую поверхность. На основании ИК-спектрального и электронно-микроскопического анализов подтверждено наличие активных функциональных групп на поверхности полученных сорбентов. Результаты исследования сорбции ионов ТМ (Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mo^{6+}) показали, что оптимальная область pH сорбции составляет для меди (II) 8,5, железа (III) 6-6,5, железа (II) 5-5,5, молибдена (VI) 7-8. Оптимальное время сорбции ионов Fe (II, III) и Cu (II) составляет 2 ч, ионов Mo (VI) — 4 ч. Максимальная сорбционная емкость активного угля АБШ по отношению к ионам металлов составляет, мг/г: Cu (II) — 7,6, Fe (II) -7,55, Fe (III) — 8,97 и Mo (VI) — 4,04. Полученные результаты исследований сорбционных свойств сорбентов на основе бурых углей Иркутского бассейна и монгольских месторождений показало, что сорбенты могут быть использованы для доочистки сточных вод от ТМ.

Заключение

Таким образом, в представленном обзоре кратко освещены те проблемы водоочистки, которые на протяжении длительного периода волнуют мировое сообщество и в первую очередь ученых и экологов. Совершенно очевидно, что в одном обзоре невозможно охватить все те опубликованные труды, которые посвящены решению этих проблем. Мы попытались затронуть только те вопросы, которые в обобщенном виде характеризуют практическую направленность исследований в этой области. Результаты опубликованных работ еще раз показывают, что накоплен достаточно большой опыт работы исследователей по сорбции ТМ, которые уже сегодня могут найти свое практическое воплощение при очистке сточных вод различных производств. Давно уже назрела ситуация, когда исследования в этой области необходимо переориентировать из плоскости теоретических изысканий в практическую, применительно к конкретным производственным процессам. Сегодня с уверенностью можно сказать, что полимерные и минеральные сорбенты являются лидирующими материалами для эффективной очистки водной среды не только от ТМ, но и углеводородов. Поэтому мы не исключаем, что разработка и использование полимерных и минеральных сорбентов будет предопределять перспективность направлений исследований по очистке водных объектов от различных токсичных веществ.

Литература:

1. Давыдова С.Л. Тяжелые металлы супертоксикантов XXI века. М.: Изд-во РУДН, 2002. 140 с.
2. Давыдова С.Л. Экологические проблемы нефтепереработки / С.Л. Давыдова, В.В. Тепляков. М.: Изд-во РУДН, 2010. 173 с.
3. Vaaramaa K. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. / K. Vaaramaa, J. Lehto //Desalination. 2003. V. 155. P. 157–170.
4. Dabrowski A. Selective removal of the heavy metals ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method / A. Dabrowski, Z. Hubicki, E. Robens // Chemosphere.2004. V.56. P. 91–105.
5. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. М.: Химия. 1976. 208 с.
6. Дмитриенко С.Г. Пенополиуретан. Старый знакомый в новом качестве.//Соросовский образовательный журнал, 1998. № 8. С. 65–70.
7. Саундерс Д.Х. Химия полиуретанов / Д.Х. Саундерс, К.К. Фриш. М.: Химия, 1986. 470 с.
8. Липатов Ю.С. Структура и свойства полиуретанов /Ю.С. Липатов, Ю.Ю, Керча, Л.М. Сергеева. Киев: Наукова Думка, 1970. 277 с.
9. Кахраманлы Ю.Н. Макроструктура и физико-химические свойства пенополимеров / Ю.Н. Кахраманлы, А.Г. Азизов, Р.В. Алиева и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012. № 1. С. 87–96.
10. Кахраманов Н.Т. Сорбция нефти и нефтепродуктов с водной поверхности пенополимерными сорбентами на основе полиэтилена / Н.Т. Кахраманов, Э.Ю. Гусейнов, Н.А. Салимова //Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2010. № 2. С. 29–32.
11. Кахраманов Н.Т. Кинетика сорбции нефтепродуктов полимерными сорбентами при аварийных разливах на грунт/ IV Международный симпозиум «Управление безопасностью при чрезвычайных ситуациях», Baku: Фирма «ТИ-МЕДИА», 2007. Р. 231–233.
12. Кахраманлы Ю.Н. Пенополиуретан- сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности / Ю.Н. Кахраманлы, Л.Н. Юзбашева, Г.М. Фараджева. // Азербайдж. химич. журн. 2011. № 2. С. 67–72.
13. Braun T. Polyuretane foam sorbent in separation science / T. Braun, J.D. Navratil, A.B. Farag. Boca Raton: CRC Press, 1985. 220 p.
14. Свиридова О.А. Исследование хемосорбционных процессов с участием пенополиуретанов методом ИК-спектроскопии / О.А. Свиридова, С.Г. Дмитриенко, В.М. Сенявин и др. // Вестник Московского Университета, Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 3. С. 150–154.
15. Кахраманов Н.Т. Исследование механизма реакции образования комплексов перекись бензоила –диариламин / Н.Т. Кахраманов, Р.В. Алиева //Азербайдж. химич. журн, 2005. № 4. С. 204–208.
16. Сионихина А.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном / А.Н. Сионихина, Т.Е. Никифорова // Фундаментальные исследования. 2011. № 12. Ч. 4. С. 773–776.
17. Кокотов Ю.А. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы / Ю, А. Кокотов, П.П. Золотарев, Г.Е. Елькин. Л. Химия, 1986. 280 с.
18. Онабэ Ф. Ионообменное равновесие между древесной целлюлозой, диспергированной в растворах электролитов, и электролитами / Ф. Онабэ, Д. Накано // J. Jap. Tech. Assoc. Pulp. Ind. 1970. V. 24. No. 9. P.461–466.
19. Королев В.В. Адсорбция поверхностно-активны веществ на высокодисперсном магнетите / В.В. Королев, А.В. Блинов, А.Г. Рамазанова // Коллоидн.журн. 2004. Т. 66. С. 784–787.
20. Кузьмин С.М. Сорбционные свойства плазменномодифицированного хлопчатобумажного волокна / С.М. Кузьмин, О.В. Алексеева, Н.А. Багровская // Тез. докл. XI междунар.научн. — практич. семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы. SMARTEX. Иваново: ИГХТУ, 2008, С.232.
21. Никифорова Т.Е. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5–14.
22. Yamamoto J. Ion-exchanger cellulose reactions. Ion-exchanger ability carboxyl groups /J. Yamamoto, T. Miyata // J. Soc. Text.and Cellulose Inds. Japan. 1959. V. 15. No. 10. P.805–808.
23. Еременко И.Л. Взаимодействие 3-d-элемента с лиофильной поверхностью полимерных мембран / И.Л. Еременко, Н.Н. Кулов, В, М. Новоторцев // Теорет. основы химической технол. 1990. Т. 24. № 4. С. 462–465.
24. Капуцкий Е.Е. Сорбционные и комплексообразующие свойства целлюлозных и других природных материалов // Тез.докл. 17 Всесоюзн. Чугаевское. совещание по химии комплексных соединений. Минск: Техника 1990. Ч. 4. С.689.
25. Багровская Н.А. Сорбционные свойства модифицированы древесных опилок /Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 14. С. 1–7.
26. Пат. 2117719 РФ./Бордунов В.В., Волокитин Г.Г.. Способ полученияч волокнистого

материала из термопластов и установка его осуществления. Заявлено 26.06.1997. Опубликовано 20.08.1998. Бюл.№ 23. Приоритет 20.09.1998.
27. Петрова Е. В. Исследование перспектив использования гидрофобных волокнистых сорбентов для очистки вод от ионов металлов /Е.В. Петрова, А. П. Асташкина, Д. А. Филоненко и др.//Изв. Томского политехнич. ун-та. 2007. Т. 310. № 2. С. 136–140.
28. Петрова Е. В. Изучение сорбционной способности волокнистого сорбента, полученного из отходов полипропилена с целью использования его для очистки воды / Е. В. Петрова, В. И. Отмахов, В. А. Ганеев и др. // Аналитич. контроль. 2004. Т. 8. № 2. С. 112–117.
29. Басаргин Н. Н. Предварительное концентрирование ПХС и спектрофотометрическое определение свинца в природных водах / Н. Н. Басаргин, Э. Р. Оскотская, С. В. Чепелев и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 12. С. 7–10.
30. Басаргин «Н.Н. Влияние третьего компонента на процесс сорбции катионов Ni^{2+} полистирол- (4-азо-1') –2'-окси-5'- нитробензолом / Н. Н. Басаргин, Э. Р. Оскотская, С. В. Чепелев и др. // Ученые записки Орловского гос. университета. Серия: естественные, технические и медицинские науки. 2010. Т. 4 (38). С. 50–54.
31. Чепелев С. В. Концентрирование ионов металлов полимерными комплексообразующими сорбентами в присутствии монодентантных лигандов: извлечение и определение Pb (II), Cd (II), Ni (II) в природных объектах. Дис... канд. хим. наук.М., 2011. 163 с.
32. Байгозин Д. В. Изучение сорбции тяжелых металлов в присутствии конкурирующих ионов на трех ионообменных смолах и волокнистом ионообменном материале в модельных условиях / Д. В. Байгозин, Ю. А. Ситникова, А. Г. Митилинеос // Вода: химия и экология. 2011. № 11. С. 64–70.
33. Юшкова Э. Ю. Исследование сорбции полимерными сорбентами хромат-, нитрат- и селенитионов и их определение в природных и сточных водах. Дис... канд. хим. наук. М., 2006. 154 с.
34. Лаврухина А. К. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 218 с.
35. Оскотская Э. Р. Оптимальные условия сорбции Cr (III) полимерными сорбентами с О, О'- диокси-азо-функциональной аналитической группой / Э. Р. Оскотская, Н. Н. Басаргин, Е. Н. Грибанов и др. // Альманах современной науки и образования. 2009. № 5 (24). С. 99–101.
36. Оскотская Э. Р. Хелатообразующие сорбенты на основе полистирола в анализе природных и технических объектов // Мат. I Всерос. науч. конф. «Химико-экологические проблемы центрального региона России». Орел: ОГУ, полиграфическая фирма «Картуш», 2003. С. 29–44.
37. Басаргин Н. Н. Теоретические и практические аспекты применения полимерных хелатнообразующих сорбентов О, О'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой в анализе объектов окружающей среды на содержание Be, Cd, Sc, Y, Co, Ni. Орел: Изд-во «Картуш», 2006. Т. 1. 176 с.
38. Мельников Б. И. Изучение сорбции ионов молибдена карбамидформальдегидными полимерами / Б. И. Мельников, О. А. Перехрест, Р. В. Смотраев, В. А. Тарасенко // Труды Одесского политехнического университета. 2000. № 2. С. 16–20.
39. Евтушенко А. А. Извлечение тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств с продуктами конденсации мочевины и формальдегида /А.А. Евтушенко, Б. И. Мельников, О. А. Перехрест //Вопросы химии и химич. технологии. 1998. № 2. С. 54–56.
40. Овчинникова К. Н. Состояние и перспективы производства минеральных удобрений с микроэлементами / К. Н. Овчинникова, В. Д. Архипкина, Б. Ф. Федюшкин // Химич. промышл. Украины. 1999. № 4. С. 15–19.
41. Мельников Б. И. Извлечение и утилизация тяжелых и цветных металлов из сточных вод промышленных производств // Химич. промышл. Украины. 1999. № 4. С. 15–19.
42. Кахраманов Н. Т. Использование пеноматериалов для очистки воды от тяжелых металлов. Проблемы и решения / Н. Т. Кахраманов, Р. Ш. Гаджиева //Мат. 12-й Междунар. науч. – практич. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». СПб.: Изд-во: Политехнического университета 2011. Т. 1. С. 282–284.
43. Кахраманов Н. Т. Гидрофильные сорбенты для сорбции тяжелых металлов / Н. Т. Кахраманов, Р. Ш. Гаджиева // Мат. Всерос. конф. «Актуальные вопросы технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск: Изд-во: Чувашского госуниверситета, 2012. С 56.
44. Лысенко А. А. Основы ресурсосберегающих технологий получения активированных углеродных волокон, их свойства и применение.Автореф. дисс... докт. техн. наук. Санкт-Петербург, 2007. 315 с.
45. Лысенко А. А. Особенности сорбционного извлечения палладия из раствора хлоро-сульфатокомплексов новым углеродным волокном /А.А. Лысенко, С. А. Симанова, Н. М. Бурмистрова и др.//Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 44–47.
46. Лысенко А. А. Ассортимент вискозных текстильных тканей Светлогорского производственного объединения «Химволокно» / А. А. Лысенко,

А. А. Якобук, М. П. Полховский и др. // Химические волокна. 1999. № 6. С. 39–41.
47. Коваленко Т. А. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод / Т. А. Коваленко, Л. Н. Адеева // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 2. С. 189–195.
48. Strunina N. N. Spectral analysis of rare-earth elements in ash of sapropel and its fractions /N.N. Strunina, T. A. Kovalenko, B. T. Baisova b lh. //J. Appl. Spectroscopy. 2009. V.76. No. 2. P. 257–259.
49. Адеева Л. Н. Комплексная очистка сточных вод сорбционным методом / Л. Н. Адеева, Т. А. Коваленко, Ю. В. Шевченко и др. // Тр. Междунар. науч. — практич. конф. «Чистая вода-2009». Кемерово: КемТИИПП. 2009. С. 257–258.
50. Коваленко Т. А. Исследование физико-химических закономерностей сорбции органических веществ и ионов металлов на углеродминеральных сорбентах, полученных из сапропелей. Автореф. дисс... канд. химич. наук, Тюмень. 2010. 126 с.
51. Акаев О. П. Изучение кинетики процесса адсорбции ионов тяжелых металлов диоксидом кремния / О. П. Акаев, А. Д. Цветкова //Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. 2010. № 1. С. 12–15.
52. Цветкова А. Д. Исследование процесса адсорбции ионов меди на модифицированном диоксиде кремния / А. Д. Цветкова, О. П. Акаев //Вестник КГУ им. Н. А. Некрасова. 2011. № 2. С. 27–30.
53. Пат. 2425807 РФ /Акаев О.П., Цветкова А. Д. и др. Способ очистки сточных вод от ионов кадмия. Заявлено 15.03.2010. Опубликовано 10.06.2011. Бюл.№ 3. Приоритет 10.07.2011.
54. Акаев О. П. Применение кремнийорганических отходов в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов /О.П. Акаев, А. Д. Цветкова //Журнал научных публикаций аспирантов и докторов. 2009. № 12. С. 16–19.
55. Будаева А. Д. Сорбция ионов тяжелых металлов гуматами аммония, натрия и калия / А. Д. Будаева, Е. В. Золтоев, Н. В. Бодоев и др. // Фундаментальные исследования. 2005. № 9. С. 112–113.
56. Иванов В. М. Сорбция ионов меди (II) висмутолом I, иммобилизованным на природном цеолите / В. М. Иванов, Р. А. Полянсков, А. А. Седова // Вестник Московского Университета. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 1. С. 61–65.
57. Марченко Л. А. Влияние совместно осажденных гидроксидов на сорбцию ионов тяжелых металлов / Л. А. Марченко, А. А. Марченко // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып.6. С. 868–876.
58. Домрачева В. А. Исследование сорбции тяжелых металлов и нефтепродуктов углеродными сорбентами на основе бурых углей / В. А. Домрачева, В. В. Трусова, Г. Шийрав // Электронный ресурс: http://www.rusnauka.com/3_ANR_2012/Ecologia/2_ 99647.doc.htm

N. T. Kakhramanov, R. Sh. Gadzhieva, A. M. Guliev, M.M. Agaguseinova

CURRENT STATE OF PROBLEM OF SORPTION WATER TREATMENT FROM HEAVY METALS

Regularities of sorption of heavy metal ions on different polymeric and mineral sorbents were viewed and analyzed. Basic factors influencing on the sorption were shown and sorption data depending on different factors were presented. The emphasis is on practical direct of research in the scientifical area.

Key words: sorbents, sorption, clearing, heavy metals, toxicity

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ микробных сообществ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЕМОВ как **ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ** КАЧЕСТВА водной СРЕДЫ

По данным многолетних микробиологических исследований показано, что антропогенное воздействие на водоемы ведет к разрушению в илах аэробных бактериальных сообществ и формированию анаэробных. В результате донные отложения теряют функцию очищения вод и становятся источником вторичного загрязнения.

Введение

Бактериобентос является одним из важнейших компонентов пресноводных экосистем. Главная его функция — минерализация органических веществ (**ОВ**). Значительная доля автохтонного ОВ и основная часть аллохтонного, привнесенного с водосборной площади, не успевает разложиться в водной толще и осаждается на поверхности грунтов, где в результате деятельности сообщества бентосных организмов происходит его деструкция. Ведущая роль в этом процессе принадлежит сложным бактериальным комплексам, состав которых зависит от типа водоемов и ряда экологических условий [1, 2]. Направление и интенсивность микробного распада ОВ определяются, в первую очередь, обеспеченностью среды акцепторами электронов и окислительно-восстановительными (**Red/Ox**) условиями.

При наличии у дна кислорода в донных отложениях (**ДО**) преобладает аэробная минерализация ОВ с образованием нейтральных биогенных веществ и поглощением свободного O_2. В условиях дефицита кислорода происходит анаэробная деструкция с выделением восстановленных соединений (метана, сероводорода, меркаптана, аммиака, скатола и др.), часть которых токсична для гидробионтов. Накопление подобных продуктов микробной деятельности, что характерно для акваторий крупных городов и промышленных центров, приводит к образованию обширных заморов и даже к формированию локальных токсичных зон [3–5].

Антропогенная нагрузка на природные водные объекты постоянно растет, и необходимость углубленного изучения донных микробных сообществ становится очевидной. Работы в этом направлении ведутся давно [2], однако системные исследования бактериобентоса с применением современных газохроматографических, биохимических и радиоизотопных методов были начаты лишь в последние 15–20 лет. В основном это водоемы бассейна Верхней Волги, имеющие значительную антропогенную нагрузку [6], из них наиболее полно обсле-

А.Н. Дзюбан*,
доктор биологических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

*Адрес для корреспонденции: microb@ibiw.yaroslavl.ru

Ключевые слова: микробные сообщества, донные отложения, экологическое состояние водоемов

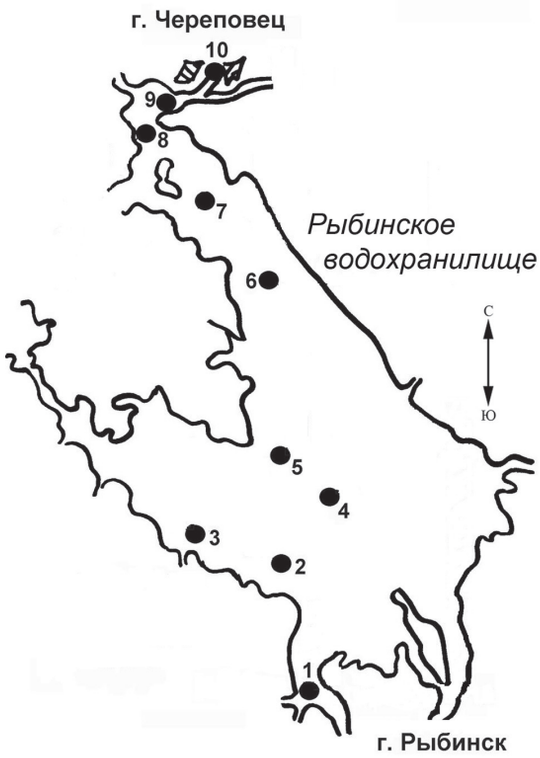


Рис. 1. Схема Рыбинского вдхр. с расположением основных станций. 1 — Волжский плес; 2–5 — Центральный плес; 6, 7 — Шекснинский плес; 8–10 — Череповецкая зона.

дованы Рыбинское вдхр. и оз. Плещеево в Ярославской обл. [2, 6–12]. В настоящей работе проведен анализ и обобщение многолетних исследований, цель которых — показать изменения структуры и функционирования бактериального населения ДО, происходящие под влиянием загрязнений; выявить показатели бактериобентоса, отражающие особенности формирования водной среды и экологического состояния водоемов в целом.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили, в основном, в летние периоды. Грунты отбирали коробчатым дночерпателем, позволяющим сохранять их структуру, откуда стерильными трубками извлекали пробы поверхностного слоя (0–5 см) для посевов и анализов.

Общее количество бактерий (**ОКБ**) учитывали эритрозиновым и эпифлуоресцентным методами на мембранных или ядерных фильтрах (размер пор 0,17–0,2 мкм) под микроскопами Ergoval и Люмам-И1. Так называемые «активнодышащие» бактериальные клетки определяли по содержанию в них зерен формазана, после инкубации проб с искусственным акцептором электронов INT [3, 13]. Аэробные сапрофитные бактерии выращивали на питательном агаре, сульфатредукторы — на среде Постгейта-В, нефтеокисляющие — на среде Таусона с соляровым маслом [14], маслянокислые бродильщики — на модифицированной среде Емцева [8].

Интенсивность в ДО процессов метаногенеза и окисления метана оценивали газохроматографическим способом [15, 16] на хроматографе Chrom-5, используя оригинальные сосуды и ингибиторы [8]. Скорость сульфатредукции и темновой микробной ассимиляции CO_2 — радионуклидным методом, применяя метки ^{35}S и ^{14}C [14], с анализом препаратов на сцинтилляционном счетчике Mark-2. Величину $БПК_1$ измеряли в иловых болтушках на кислородомере КЛ-115, интенсивность аэробной ($Д_а$), анаэробной ($Д_{ан}$) деструкции ОВ оценивали в герметичных цилиндрах с монолитом ила и придонной водой по поглощению из воды O_2 и выделению из грунта метаболической CO_2 [14], используя оригинальную схему экспериментов и расчетов [17, 18].

Результаты и их обсуждение

Рыбинское вдхр., работы на котором по обозначенной теме проводились в 1988–2005 гг. — слабопроточный мезотрофный водоем площадью 4550 км^2, с обширным озеровидным Центральным плесом (*рис. 1*). Его водные массы из-за малой глубины (6–10 м) и ветровой активности постоянно перемешиваются, обеспечивая кислородом ДО. В целом уровень загрязненности водохранилища умеренный [2, 6], однако в северной части шекснинского плеса в результате накопления бытовых и техногенных отходов г. Череповец сформировалась чрезвычайно загрязненная «Череповецкая зона» [3, 4, 12].

Микробиологические исследования на оз. Плещеево (*рис. 2*) площадью 51.4 км^2 велись в период 1985–2002 гг. По уровню продуктивности озеро характеризуется как мезотрофно-евтрофное, а по гидрологическому режиму — как димиктическое, т.е. во время стратификации в его котловине формируется бескислородный гиполимнион и профундальные илы находятся в анаэроб-

Таблица 1

Бактериобентос различных участков Рыбинского вдхр. (лето 1988–2005 гг.)

Параметры (численность, кл/см^3; процессы, м^2/сут)	Открытая мелководная зона	Русло затопленных рек	Череповецкая зона
Общее количество (ОКБ), 10^9	1,4–2,8	1,9–9.5	3,77–21,3
Аэробные сапрофиты (СБ), 10^6	0,01–0,1	0,1–0,7	03–40
Маслянокислые, 10^6	0,01–0,2	0,1–7	0,1–12
Нефтеокисляющие, 10^3	0,1–20	0,1–60	100–10000
Сульфатредукторы, 10^3	0,1–1	0,2–6	25–2500
Активнодышащие / ОКБ,%	31–65	25–55	15–34
$БПК_1$, мг O_2	80–310	120–700	10–300
Темновая ассимиляция, г С	4,1–22	6,3–43	0,2–78
Метаногенез, мл CH_4	0,2–30	2,1–48	12–2200
Окисление метана, мл CH_4	0,2–24	2,1–56	0–120
Сульфатредукция, мг S	0,01–0,1	0,2–0,7	2,3–2900
Деструкция аэробная, г С	0,05–0,2	0,2–0,4	0–0,4
Деструкция анаэробная, г С	0,05–0,1	0,2–0,4	0,7–2,2

ных условиях. Грунты же литорали и сублиторали обеспечиваются кислородом при ветровом перемешивании вод. Основная акватория озера загрязняется слабо, но его приток р. Трубеж принимает большое количество бытовых и техногенных отходов г. Переславль-Залесский, аккумулируемых в речных осадках [8].

Многолетние, в том числе сезонные, наблюдения на Рыбинском вдхр. и оз. Плещеево показали [7, 11], что в поверхностных слоях грунтов большей части акватории каждого из них преобладает аэробная микрофлора, и разрушение ОВ протекает, в основном, аэробным путем. Лишь на отдельных специфических участках интенсивность валовых процессов распада ОВ и соотношение $Д_а$ / $Д_{ан}$ различно.

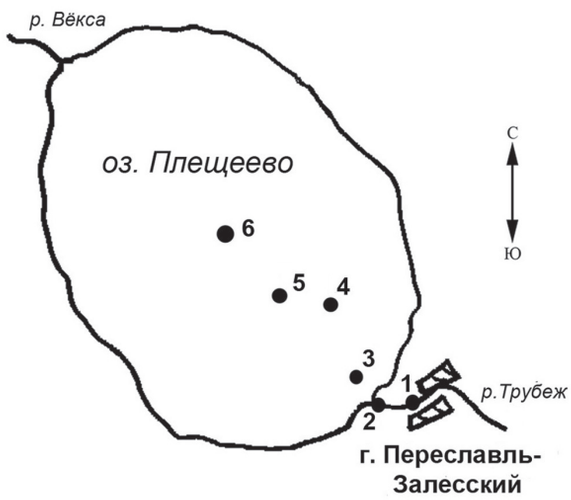


Рис. 2. Схема оз. Плещеево с расположением основных станций.
1, 2 — р. Трубеж; 3 — литораль; 4, 5 — сублитораль; 6 — профундальная котловина.

В основной (открытой и мелководной) зоне Рыбинского вдхр., которая хорошо аэрируется, общая деструкция ОВ в грунтах ($Д_{общ}$) — сумма валовых величин $Д_а$ и $Д_{ан}$ — составляет летом 0,1–0,3 г С/(м^2 × сут). Причем аэробная минерализация обычно вдвое и более превышает анаэробный распад [11]. В глубоких котловинах и по руслам затопленных рек, где Red/Ox потенциал илов даже летом всегда понижен, суммарная деструкция выше, а соотношение $Д_а$ / $Д_{ан}$ примерно равное. На некоторых участках акватории у г. Череповец, с мощным потоком техногенного и бытового загрязнения, ОВ грунтов разрушаются, преимущественно, анаэробным путем [3, 11]. Несмотря на постоянное перемешивание и аэрацию вод Red/Ox потенциал даже в поверхностных слоях ДО таких участков не превышает +50, а на глубине 3–5 см снижается до –60 [4, 11]. Общая величина деструкции в осадках ($Д_а$ + $Д_{ан}$) достигает на таких участках максимума, составляя в отдельных точках 1,0–2,6 г С/(м^2 × сут) (*табл. 1*).

При сопоставлении масштабов отдельных аэробных и анаэробных процессов в ДО водохранилища выявляются те же экологические особенности, что и в ходе деструкционных потоков [6, 10, 11]. В окис-

Таблица 2

Бактериобентос различных участков оз. Плещеево и р. Тубеж (лето 1985–2002 гг.)

Параметры (численность, кл/см^3; процессы, м^2/сут.)	Литораль	Сублитораль	Профундаль	Устье р. Трубеж
Общее количество (ОКБ), 10^9	1,8–5,6	1,8–5,6	1,6–3,1	7,2–31
Аэробные сапрофиты, 10^6	0,1–0,3	0,1–0,3	0,2–0,5	1,5–36
Маслянокислые, 10^6	0,02–1,4	0,02–1,4	0,1–2,1	0,01–9,3
Нефтеокисляющие, 10^3	0,01–1	0,01–1	–	10–100
Сульфатредукторы, 10^3	–	–	0,2–25	1–10
Активнодышащие / ОКБ, %	0,2–45	0,2–45	1,1–400	10–380
БПК$_1$, мг O_2	0,1–90	0,1–90	0–170	14–190
Темновая ассимиляция, г С	–	–	0,8–90	1,2–45
Метаногенез, мл CH_4	0,1–0,5	0,1–0,5	0–0,1	0,1–0,3
Окисление метана, мл CH_4	0,05–0,3	0,05–0,3	0,1–0,2	0,1–0,5
Деструкция аэробная, г С	0,05–0,2	0,3–0,7	0	0,01–0,4
Деструкция анаэробная, г С	0,01– 0,06	0,2–0,8	0,2–0,3	0,8–2,4

Примечание: прочерк (–) означает отсутствие данных.

ленных грунтах открытой зоны преобладает аэробная минерализация ОВ с образованием CO_2, в илах глубоководных участков русел затопленных рек растет доля метаногенеза и сульфатредукции, интенсивность которых составляет 10–50 мл CH_4/(м^2 × сут) и 0,7 мг S/(м^2 × сут), соответственно. Максимум этих анаэробных процессов отмечается в загрязняемых осадках вблизи сточных коллекторов предприятий г. Череповец [3, 11], где скорость метаногенеза достигает 1–2 л CH_4 /(м^2 × сут), а сульфатредукции — 3 г S/(м^2 × сут).

В ДО оз. Плещеево, при всех отличиях его экосистемы от Рыбинского вдхр., проявляются те же закономерности динамики и распределения микробных процессов. В аэрируемых (O_2 в придонных водах > 2 мг/л [1]) грунтах литорали и сублиторали — аналога ДО открытой зоны — $Д_{общ}$ составляет летом 0,1–0,8 г С/(м^2 × сут). Это несколько выше, чем в близких по типу грунтах водохранилища, но доминирование аэробных процессов характерно и для сублиторальных ДО. В черных илах профундали, сходных с отложениями русел затопленных рек, Red/Ox летом низок и подавляющая часть распада ОВ происходит анаэробным путем [7, 9]. Аэробные процессы возможны здесь лишь в периоды циркуляции водных масс, а $Д_{общ}$ обычно невелика (*табл. 2*).

Черные грунты устьевого участка р. Трубеж обогащены органическими и минеральными восстановленными соединениями, поступающими с различными отходами г. Переславль-Залесский. Несмотря на постоянное перемешивание водной толщи, в них регистрируется пониженный Red/Ox даже в поверхностных слоях [8], что отражается на составе и активности бактериобентоса [9]. Аэробная микрофлора здесь угнетена и в иловом бактериоценозе стали доминировать анаэробы. Общая деструкция в этих ДО достаточно высока и достигает летом 0,7–0,9 г С/(м^2 × сут), причем (как и у г. Череповец) более половины ОВ разрушается анаэробным путем (*табл. 2*). В результате концентрация метана в поверхностных слоях воды достигает 0,3–0,5 мл/л [8, 9].

Оценка отдельных микробных процессов в ДО озера и Рыбинского вдхр. свидетельствует об общности путей формирования бактериобентоса в зависимости от экологических условий [1, 2, 5]. Выявлены особенности функционирования донных микробных сообществ в зависимости от уровня антропогенной нагрузки. В чистых песках литорали, как и в ДО прибрежья и открытой части водохранилища, преобладает аэробная минерализация ОВ, анаэробные же процессы там низки — метаногенез не превышает 10 мл CH_4/(м^2 × сут), а сульфатредукция — 0,3 мг S/(м^2 × сут). В загрязненных илах Череповецкой зоны и устья р. Трубеж доминирует анаэробный распад ОВ, в результате чего из этих илов выделяется в летне-осенний период до 1–2

л CH_4/(м^2 · сут) и 0,05–2,9 г H_2S/(м^2 · сут), на окисление которых в воде расходуется до 2–10 мг O_2/(л × сут) [3, 8].

Как видно из анализа материалов, микробные процессы распада ОВ в ДО Рыбинского вдхр. и оз. Плещеево являются основным регулятором двух экологически значимых потоков вещества и энергии — поглощения свободного O_2 и выделения восстановленных соединений. Их интенсивность и направленность зависят от уровня трофии, гидрологического режима, Red/Ox условий и ряда других экологических факторов, которые определяются антропогенным прессом. Поступающие в водоемы бытовые и техногенные отходы существенно влияют на структуру и функционирование бактериобентоса. Если в ДО с аэробными придонными водами (как в большинстве водохранилищ [16]) или в грунтах с невысоким содержанием $C_{орг}$ деструкции идет, в основном, аэробным путем, то в загрязненных ДО на долю минерализации приходится не более 40% общего распада ОВ. При бытовом загрязнении вклад метаногенеза в общую деструкцию повышается до 50% [11]. В зонах воздействия техногенных стоков, содержащих сульфаты, расход $C_{орг}$ на сульфатредукцию может составлять 10% общего распада ОВ. Траты растворенного O_2 на окисление метана, составляющие в ДО чистых участков 1–15% от $Д_а$, возрастают под влиянием техногенных загрязнений до 60–80% [11]. Доля химического поглощения кислорода сероводородом, выделяющимся при сульфатредукции, может достигать на таких участках 40% $БПК_1$ [10].

Анализ и обобщение полученных материалов позволяют подойти к количественной оценке экологического состояния водоемов и их отдельных участков, испытывающих повышенное антропогенное воздействие. С этой целью данные по варьированию наиболее информативных структурных и функциональных характеристик бактериобентоса оз. Плещеево и Рыбинского вдхр. (как настоящих исследований, так и проведенных ранее), а также по другим водоемам [2, 3, 5, 6, 11, 12] ранжированы в четыре группы: норма, состояние риска, предкризисное состояние и кризис (*табл. 3*).

Заключение

Таким образом, на примере системных исследований бактериобентоса Рыбинского вдхр. и оз. Плещеево, изучения особенностей структуры и функционирования микробных сообществ подтверждено, что микробные процессы круговорота ОВ, идущие в ДО, являются важнейшим средообразующим фактором для водоемов разного типа. При этом антропогенное воздействие на экосистему становится серьезным регулятором интенсивности и направленности этих процессов. В ДО специфических зон, испытывающих хроническое загрязнение промышленно-бытовыми отходами, происходит замена преимущественно аэробных бактериальных сообществ на преимущественно анаэробные. Последние разлагают ОВ с образованием восстанов-

Таблица 3

Бактериобентос как показатель экологического состояния водоемов

Параметры (численность, кл/см^3; процессы, м^2/сут.)	Норма	Состояние риска	Предкризисное состояние	Кризис
Общее количество (ОКБ)	10^7–10^9	10^8–10^9	10^9–10^{10}	10^8–10^{11}
Аэробные сапрофиты (СБ)	10^3– 10^4	10^4–10^5	10^5–10^6	< 10^4–10^7
СБ / ОКБ,%	< 0,01	0,01–0,1	0,1–1	0,1–> 1
Нефтеокисляющие	< 10^3	10^3–10^5	10^5–10^7	10^6–10^8
Маслянокислые бродильщики	< 10^3	10^3–10^5	10^5–10^6	10^6–10^7
Сульфатредукторы	< 10^2	10^2–10^3	10^3–10^5	10^6–10^7
Активнодышащие /ОКБ,%	> 50	30–50	1–10	< 1
Потребление O_2, мг	50–10^2	10^2–10^3	< 50	0
Метаногенез, мл CH_4	< 1	1–10	10–10^3	10^2–10^4
Окисление метана, мл CH_4	0,1–1	1–10	10–10^2	0
Сульфатредукция, мг S	< 10^{-3}	10^{-3}–1	1–10	10–10^3
$Д_а$ / $Д_{ан}$	> 3	1–3	< 3	0

ленных продуктов, среди которых имеются токсичные для большинства гидробионтов, т.е. бактериобентос из активного «очистителя» водоемов становится мощным источником их вторичного загрязнения.

Литература

1. Горленко В. М. Экология водных микроорганизмов / В. М. Горленко, Г. А. Дубинина, С. И. Кузнецов. М.: Наука, 1977. 288 с.
2. Дзюбан А. Н. Деструкция органического вещества и цикл метана в донных отложениях внутренних водоемов. Ярославль: Принтхаус, 2010. 174 с.
3. Дзюбан А. Н. Оценка состояния бактериопланктона и бактериобентоса Рыбинского водохранилища в районе г. Череповца / А. Н. Дзюбан, И. Н. Крылова // Биология внутренних вод. 2000, № 4. С. 68–79.
4. Романенко В. И.. Оценка качества воды по микробиологическим показателям в Рыбинском водохранилище у г. Череповца / В. И. Романенко, Л. И. Захарова, В. А. Романенко, В. А. Гаврилова, Е. А. Соколова // Влияние стоков Череповецкого промышленного узла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища. Рыбинск: Г. К. Изд., 1990. С. 24–41.
5. Дзюбан А. Н. Микробиологическая характеристика донных отложений Верхней Волги в условиях антропогенного воздействия // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 16–23.
6. Экологические проблемы Верхней Волги / Под ред. А. И. Копылова. Ярославль: Изд. ЯГТУ, 2001. 427 с.
7. Дзюбан А. Н. Микрофлора // Экосистема озера Плещеево. Л.: Наука, 1989. С. 129–155.
8. Дзюбан А. Н. Влияние р. Трубеж на микробиологические процессы в оз. Плещеево // Факторы и процессы эвтрофикации озера Плещеево. Ярославль: Изд. ЯрГУ, 1992. С. 144–161.
9. Дзюбан А. Н. Микробиологическая характеристика оз. Плещеево / А. Н. Дзюбан, Д. Б. Косолапов // Тр. всеросс. конф. «Когда Россия молодая...». Вып. 3. Переславль-Залесский, 1993. С. 58–68.
10. Косолапов Д. Б. Микробный метаболизм органического углерода в донных отложениях Рыбинского водохранилища / Д. Б. Косолапов, Б. Б. Намсараев // Гидробиол. журн. 2000. Т. 36. № 3. С. 44–51.
11. Дзюбан А. Н. Деструкция органического вещества и процессы превращения метана в донных отложениях Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. 2002. № 1. С. 35–42.
12. Дзюбан А. А. Метан в поверхностных водах как показатель их качества // Вода: химия и экология. 2012. № 7. С. 7–12.
12. Dutton R. Y. Application of a direct microscopic method of the determination of active bacteria in lakes / R. Y. Dutton, G. Bitton, B. Koopman // Water Reseach. 1986. V. 20. N 11. P. 1461–1464.
13. Кузнецов С. И. Методы изучения водных микроорганизмов / С. И. Кузнецов, Г. А. Дубинина. М.: Наука, 1989. 286 с.
14. Naguib M. A rapid method for the quantitative estimation of dissolved methane and its application in ecological research // Arch. Hydrobiol. 1978. N 82. P. 66–73.
15. Sorrell B. K. Biogeochemistry of billabong Sediments. 2. Seasonal variations in methane production / B. K. Sorrell, P. J. Boon // Freshwater Biol. 1992. V. 27. N 3. P. 435–445.
16. Дзюбан А. Н. Микробиологические процессы круговорота органического вещества в донных отложениях водохранилищ Волго-Камского каскада // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 4. С. 262–271.
17. Кузнецова И. А. Определение валовой деструкции органического вещества в донных отложениях водоемов // И. А. Кузнецова, А. Н. Дзюбан. Гидробиол. журн. 2002. Т. 38. № 5. С. 94–98.

A.N. Dzyuban

FUNCTIONING OF MICROBIAL COMMUNITIES OF BOTTOM SEDIMENTS AS FACTOR OF QUALITY OF WATER ECOSYSTEM

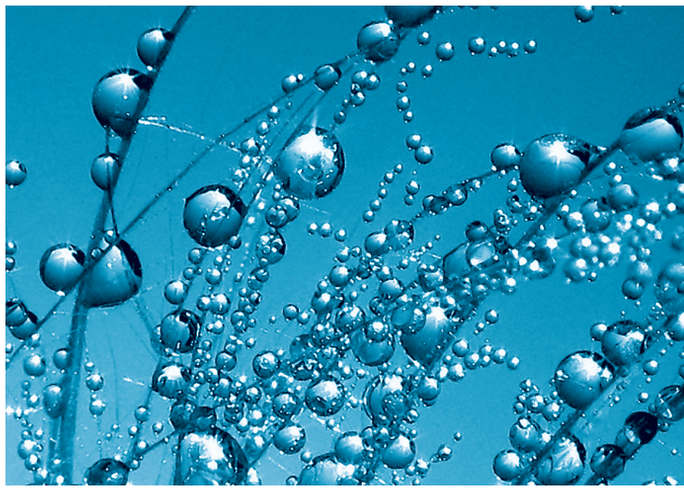
Data of long-term investigations show that anthropogenic impact on water bodies results in degradation of aerobic and formation of anaerobic bacterial communities of silt. In this process bottom sediments lose function of water purifying and become source of secondary water pollution.

Key words: microbial communities, bottom sediments, ecological state of water bodies

ОБНАРУЖЕНИЕ фитотоксичности **НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА** при их ВОЗДЕЙСТВИИ НА ВОДНЫЙ МАКРОФИТ *Ceratophyllum demersum*

Изучали взаимодействия наночастиц золота (Au) с водными растениями Ceratophyllum demersum в условиях микрокосмов. После добавления наночастиц золота (Au) в водную среду микрокосмов, содержащих макрофиты C. demersum, анализировали состояние растений. Впервые показана фитотоксичность наночастиц Au для водных макрофитов. Предложен и успешно апробирован новый метод выявления фитотоксичности. Полученные данные добавляют новую информацию к имеющимся знаниям о фитотоксичности металлов, а также вносят вклад в нанотоксикологию.

С.А. Остроумов*, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университеимени М.В. Ломоносова
В.А. Поклонов, , аспирант биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;
С.В. Котелевцев, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова;
С.Н. Орлов, доктор биологических наук, заведующий лабораторией биологического факультета, ФГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова



Введение

Увеличение поступления в водные экосистемы различных химических веществ делает актуальной задачи экологического и экотоксикологического мониторинга, оценки опасности химических веществ, изучения различных аспектов взаимодействий между поступающими в биосферу химическими веществами и организмами [1-5]. В рамках этих исследований изучали различные аспекты взаимодействий поллютантов с водными макрофитами в условиях лабораторных микрокосмов [6-9].

Золото (Au) — тяжелый металл первой группы и шестого периода системы элементов Д.И. Менделеева, с атомным номером 79, атомный вес 196,9665±1. Биологические эффекты этого элемента изучены меньше, чем воздействия других тяжелых металлов [10, 11]. В связи с разработкой возможностей использования наночастиц золота (gold nanoparticles, AuNPs) в медицинских целях, в том числе для диагностики и терапии рака, болезни Альцгеймера, артрита, ВИЧ, туберкулеза [11], представляет интерес изучение всего спектра возможных биологических эффектов, вызываемых различными препаратами Au. Некоторые препараты Au (I) токсичны, накапливаются в почках, в меньшей степени в печени, селезенке и гипоталамусе; накопление в почках может привести к их заболеванию, а также к дерматитам, стоматитам, тромбоцитопении [10]. В научной литературе отсутствовала информация о взаимодействиях наночастиц Au с водными макрофитами, отсутствовали сведения о том, могут ли наночастицы золота проявлять фитотоксическое действие в отношении высших водных

*Адрес для корреспонденции: ar55@yandex.ru;

Таблица 1

Биомасса макрофитов *Ceratophyllum demersum* в микрокосмах, использованных для инкубации в присутствии НРЧ Au

Номер микрокосма	Биомасса макрофитов *C. demersum* (сырой вес), г
1	4,5
2	3,
3	4,4
4	3,4
5	1,9
6	2,3

растений. Современные задачи исследований экотоксикологии и химико-биотических взаимодействий [12-18] делают необходимым получение научных сведений о потенциальной токсичности максимально широкого спектра химических веществ и продуктов, в том числе наночастиц.

Цель данной работы — выяснить, могут ли наночастицы золота оказывать токсическое воздействие на водные организмы – высшие водные растения C*eratophyllum demersum L.*

Ключевые слова: гидробионты, водные микрокосмы, макрофиты, наночастицы, Au, *Ceratophyllum demersum*

Материалы и методы исследования

Эксперименты проводились в пресноводных микрокосмах, которые были созданы с участием массово встречающегося вида пресноводных организмов — водных растений *Ceratophyllum demersum* L. В соответствии с ранее отработанной методикой содержания макрофитов в лабораторных условиях [6, 8, 9], в микрокосмы вносили водные макрофиты и отстоенную водопроводную воду (**ОВВ**). Растения *Ceratophyllum demersum* собраны в пруду в пойме р. Москвы в ее верхнем течении.

Макрофиты *C. demersum* инкубировали в микрокосмах из прозрачного полимерного материала в условиях естественной фотопериодичности. В каждом микрокосме находилось по 500 мл ОВВ и макрофиты — в количестве, соответствующем биомассе 2-4 г сырого веса (*табл. 1*). Температура воды 20 °С. В микрокосмы были добавлены препараты коллоидных наноразмерных частиц (**НРЧ**) золота (Au) размером 20±5 нм. Препарат НРЧ содержал $3 \cdot 10^{-4}$ М Au. Объем добавок в микрокосмах №1 и №2 — по 2 мл, в микрокосмах №3 и №4 — по 6 мл. Режим добавок: сделано по 5 добавок в каждый микрокосм. Первая добавка была сделана в начале инкубации. Последующие добавки были сделаны на 3, 8, 17 и 25 сут инкубации. Через 28 сут инкубация была закончена. Суммарное внесение Au в микрокосмах №№1-4 после последней пятой добавки составило:

в микрокосмах №1 и №2 после внесения пяти добавок по 2 мл — $6 \cdot 10^{-6}$ М;

в микрокосмах №3 и №4 после внесения пяти добавок по 6 мл — $1.8 \cdot 10^{-5}$ М.

Микрокосмы №5 и №6 служили контролем — наночастицы золота в них не добавляли.

Результаты и их обсуждение

Состояние макрофитов в ходе инкубации охарактеризовано в *табл. 2*.

Отметим, что в течение инкубации микрокосмов с макрофитами в течение первых суток не было не отмечено проявлений фитотоксичности НРЧ.

Через 17 сут проявились признаки фитотоксичности. Через 24-28 сут признаки фитотоксичности были выражены значительнее.

Опыты показали, что в условиях опыта при суммарном добавлении НРЧ Au $1.8 \cdot 10^{-5}$ М проявляется заметно выраженная фитотоксичность через 24 сут.

При суммарном добавлении НРЧ Au $6 \cdot 10^{-6}$ М также проявляются некоторые признаки фитотоксичности, но в менее выраженной степени.

Отметим, что при воздействии НРЧ Au наряду с гибелью части побегов отмечались сублетальные эффекты, связанные с расположением побегов растений в столбе воды. При токсическом сублетальном воздействии побеги располагались в столбе воды в среднем ниже, чем в контроле. В контроле все побеги плавали в верхней части столба воды и не касались дна, а при воздействии НРЧ Au побеги опускались ниже и некоторые из них касались дна. Аналогичные сублетальные эффекты отмечены нами и при наблюдении макрофитов, которые были инкубированы в присутствии таких тяжелых металлов, как Cu, Zn, Cd и Pb, а также при инкубации макрофитов в присутствии органического поллютанта (додецилсульфата натрия). Это указывает на то, что нами был найден и использован новый метод обнаружения и характеристики сублетальных проявлений фитотоксичности при воздействии поллютантов на водные растения *C. demersum*.

Таблица 2

Состояние макрофитов *Ceratophyllum demersum* в течение инкубации в присутствии НРЧ Au

Номер микрокосма	Величины добавок (мл)	Суммарно внесено (в расчете на 1 л)	Проявление фитотоксичности через 17 сут	Проявление фитотоксичности через 24 сут	Проявление фитотоксичности через 28 сут
1	2	$6\cdot 10^{-6}$ М	Почти все побеги плавают, 1-2 побега упираются в дно.	Растения занимают верхние 70-80% столба воды.	Зона расположения растений в столбе воды шире, чем в контроле, часть растений расположена ниже, чем в контроле. Некоторые побеги упираются в дно. Погибло 20% побегов.
2	2				
3	6	$1.8\cdot 10^{-5}$ М	Часть побегов опустилась на дно микрокосмов; начинается гибель концевых участков некоторых побегов.	Растения занимают весь столб воды; часть побегов упирается в дно или лежит на дне. Заметна гибель 40-50% побегов	Растения занимают весь столб воды, включая придонную зону. Часть побегов упирается в дно или лежит на дне. Погибло 50% побегов
4	6				
5	0	0	Все побеги плавают в верхней части микрокосмов. Побегов, упирающихся в дно, нет.	Все побеги плавают в верхней части микрокосмов. Зона расположения макрофитов находится выше, чем в сосудах 1-4. Побегов, упирающихся в дно, нет. Погибло менее 10% побегов.	Все побеги плавают в верхней части микрокосмов. Зона расположения макрофитов находится выше, чем в сосудах 1-4. Побегов, упирающихся в дно, нет. Погибло менее 10-15% побегов.
6	0				

Полученные результаты дополняют ранее накопленные сведения об экотоксикологии металлов [1, 2, 4, 5] и фитотоксичности химических веществ (например, [3, 6-9]), о важных для экобезопасности сторонах химико-биотических взаимодействий в водной среде [12-26].

Заключение

Впервые получены данные, которые показывают, что наночастицы Au могут оказывать токсическое воздействие на водные макрофиты.

В условиях опыта в микрокосме установлено токсическое воздействие наночастиц Au на макрофит *Ceratophyllum demersum*.

Токсическое воздействие проявилось при достаточно длительном воздействии в течение 17 сут и более.

При увеличении суммарной концентрации НРЧ до $1.8\cdot 10^{-5}$ М фитотоксические эффекты проявлялись раньше, чем при суммарной концентрации $6\cdot 10^{-6}$ М.

Разработан и успешно апробирован новый эффективный метод оценки фитотоксичности водорастворимых или взвешенных в воде веществ, который заключается в анализе расположения побегов макрофитов в столбе воды.

Авторы благодарны Ю.А. Моисеевой, Е.А. Соломоновой и другим сотрудникам МГУ им. М.В. Ломоносова и Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН за помощь и обсуждение.

Литература

1. Ивантер Э.В. Экологическая токсикология природных популяций / Э.В. Ивантер, Н.В. Медведев М.: Наука, 2007. 229 с.
2. Ермаков В.В. Геохимическая экология животных / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков. М.: Наука, 2008. 315 с.
3. Остроумов С.А. Тритон Х-100 // Токсикологический вестник. 1999. № 4. С. 41.
4. Остроумов С.А. Сульфат кадмия: действие на мидий // Токсикологический вестник. 2004. № 6. С. 36–37.
5. Остроумов С.А. Фтортитанат калия (воздействие на фильтрацию воды мидиями *Mytilus galloprovincialis*) // Токсикологический вестник. 2007. № 3. С. 39–40.
6. Остроумов С.А. Синтетическое моющее средство «Аист-Универсал»: воздействие на *Fontinalis*

antipyretica Hedw / С.А. Остроумов, Е.А. Соломонова // Токсикологический вестник. 2007. № 1. С. 40–41.
7. Остроумов С.А. Синтетическое моющее средство «Аист-Универсал»: воздействие на прорастание семян и удлинение проростков гречихи *Fagopyrum esculentum* / С.А. Остроумов, Е.А. Соломонова // Токсикологический вестник. 2007. № 5. С. 42–43.
8. Остроумов С.А. Исследование взаимодействия додецилсульфата натрия с водными макрофитами в экспериментальных условиях / С.А. Остроумов, Е.А. Соломонова // Токсикологический вестник. 2008. № 4. С. 21–26.
9. Соломонова Е.А. Воздействие додецилсульфата натрия на биомассу макрофитов *Najas guadelupensis L.* / Е.А. Соломонова, С.А. Остроумов // Токсикологический вестник. 2009. № 2. С.32–35.
10. Стрижко В.С. Золото / В.С. Стрижко, М.А. Меретуков // Химическая энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 334–338.
11. Boisselier E. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity / Boisselier E., Astruc D. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38 (6). P. 1759–1782.
12. Добровольский Г.В. К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского «Биосфера». Развитие некоторых важных разделов учения о биосфере // Экологическая химия. 2007. Т. 16 (3). С. 135–143.
13. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 400 с.
14. Моисеенко Т.И. Микроэлементы в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина // Доклады Академии наук. 2005. Т. 405. № 3. С. 395–400.
15. Ермаков В.В. О книге «Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов» // Вода: химия и экология. 2009. № 8. С. 25–29.
16. Rand G. Fundamentals of Aquatic Toxicology. Philadelphia: Taylor and Francis, 1995. 1126 p.
17. Остроумов С.А. Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов. М.: МАКС Пресс, 2008. 200 с.
18. Химико-биотические взаимодействия. Библиографическая информация // Электронный ресурс http://www.scribd.com/doc/62341906/
19. Abakumov V.A. New in the study of modern problems environmental science and ecology, including research on water ecosystems and organisms // Achievements in Life Sciences. 2012. № 5. P. 121-126.
20. Abakumov V.A. A review of some achievements in environmental sciences, general ecology and aquatic ecology: functioning of ecosystems and environmental toxicology // Ecological Studies, Hazards, Solutions. 2013. V.18. P. 7—15.
21. Ermakov V.V. Towards a new ecology and environmental science. (Review, bibliography of selected papers and books) / V.V. Ermakov, O.M. Gorshkova // Ecological Studies, Hazards, Solutions. 2013. V.18. P. 29-46.
22. Asharani P.V. Comparison of the toxicity of silver, gold and platinum nanoparticles in developing zebrafish embryos / P.V. Asharani, Y. Lianwu, Z. Gong, S. Valiyaveettil // Nanotoxicology. 2011. V. 5 (1). P. 43-54.
23. Taylor U. Toxicity of gold nanoparticles on somatic and reproductive cells / U. Taylor, A. Barchanski, W. Garrels, S. Klein, W. Kues, S. Barcikowski, D. Rath // Adv. Exp. Med. Biol. 2012. V. 733. P. 125-133.
24. Johnson, Monique E. Study of the interactions between *Elodea canadensis* and CuO nanoparticles / Monique E. Johnson, S.A. Ostroumov, J.F. Tyson, B. Xing // Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81 (13). P. 2688-2693.
25. Ostroumov S.A. Toxicology of nanomaterials and environment / S.A. Ostroumov, S.V. Kotelevtsev // Ecologica. 2011. V. 18 (61). P. 3—10.
26. Ostroumov S.A. Effects of three types of metal oxide nanoparticles (TiO_2, CuO, Al_2O_3) on the seedlings of the higher plant Lens culinaris / S.A. Ostroumov, B. Xing // Ecologica. 2012. V. 19 (65). P.10-14.

S.A. Ostroumov, V.A. Poklonov, S.V.Kotelevtsev, S.N.Orlov

DISCOVERY OF PHYTOTOXICITY OF GOLD NANOPARTICLES AS A RESULT OF THEIR EFFECTS ON THE AQUATIC MACROPHYTE *Ceratophyllum demersum.*

Interactions of gold (Au) nanoparticles and the aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* under conditions of microcosms were studied. It was shown for the first time that gold nanoparticles exhibit some phytotoxicity to aquatic macrophytes. A new method of phytotoxicity detection was suggested and successfully applied. Obtained data contributed to knowledge of phytotoxicity of metals and nanotoxicology.

Key words: aquatic organisms, aquatic microcosms, macrophytes, nanoparticles, Au, Ceratophyllum demersum.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ аномалии МОЛОДИ у рыб САРАТОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Представлены некоторые результаты шестнадцатилетних (1995–2010 гг.) исследований внешних морфологических нарушений у молоди массовых видов рыб в экологических условиях Саратовского водохранилища. Приведены данные по встречаемости различных групп морфологических аномалий у личинок и мальков рыб в разных районах водоема. Выявлена прямая зависимость встречаемости морфологических нарушений у молоди рыб от степени загрязнения водоема.

А.К. Минеев*,
кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории популяционной экологии, ФГБУН Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук

Введение

Качество водной среды является первостепенным фактором, определяющим существование и возможность длительной эксплуатации водных биологических ресурсов. В связи с этим, отправной точкой отсчета для перехода к нормированию допустимого уровня загрязнения водной среды является интегральная оценка воздействия водных масс на «здоровье» гидробионтов, т.е. оценка современного состояния водных экосистем [1].

В России преобладающая часть водоёмов подвергается активному антропогенному влиянию. Особенно ярко это воздействие проявилось на рыбном населении р. Волги. В частности, к настоящему времени в Саратовском вдхр. сложилась неблагоприятная ситуация для процессов естественного воспроизводства рыб. Постоянное присутствие в воде различных загрязнителей привело к тому, что тяжёлые металлы (и др. поллютанты) стали не только накапливаться в рыбах [2], но и отмечаются многочисленные аномалии внешней морфологии у личинок и мальков рыб [3, 4]. Подобные нарушения обнаружены также и у взрослых особей из данного водоёма, однако их встречаемость и разнообразие незначительны [5].

Период эмбрионально-личиночного развития является наиболее чувствительным этапом в онтогенезе рыб не только к действию абиотических факторов естественного характера (температура воды, содержание кислорода, величина pH, скорость течения, освещённость и т.д.), но и влиянию различных токсических веществ. В целом ряде экспериментальных работ [6–10] выявлены различные нарушения морфологии как под влиянием отдельных абиотических факторов, так и различных загрязнителей.

Анализируя многочисленные литературные данные [11–15], можно говорить о том, что под влиянием различных по происхождению загрязнителей (сырая нефть, пестициды, тяжёлые металлы и т.д.) у рыб обнаруживаются одни и те же виды аномалий, что свидетельствует о неспецифическом характере данных нарушений.

Проведенные нами ихтиологические исследования [16-18] показали, что качество водных масс Волжских вдхр. неудовлетворительно и это оказывает отрицательное влияние на рыбные ресурсы.

Основной целью исследования являлось изучение экологического состояния (молоди наиболее массовых аборигенных карповых рыб и выявление динамики встречаемости у них различных групп морфологических аномалий. Оценивается также возможность успешного использования молоди рыб в качестве тестового объекта состояния водной среды.

*Адрес для корреспонденции: mineev7676@mail.ru

Материалы и методы исследования

Ключевые слова: антропогенное влияние, загрязняющие вещества, морфологические аномалии, личинки и мальки рыб

Ихтиологические исследования осуществлялись на акватории Саратовского вдхр. в весеннее-летний период 1995-2010 гг. Молодь рыб на разных стадиях личиночного развития отлавливалась при помощи сачков из мелкоячеистого газа на основных природных нерестилищах в 13 районах водоёма. Всего обследовано 21067 особей 22 видов рыб с применением патолого-морфологического метода.

Экологическое состояние Саратовского вдхр.

Во время наших исследований, как и на протяжении последних десятилетий, Саратовское вдхр. испытывает значительную антропогенную нагрузку. Так, основной сброс сточных вод от природопользователей Самарской обл. производится в этот водоём. Только в 1989 г. в Саратовское вдхр. поступило 157 тысяч условных тонн загрязняющих веществ. Из них большая доля приходилась на азот аммонийный — 5,5 тыс. т/г и нефтепродукты — 950 т/г; взвешенные вещества — 280 т/г; ртуть — 113 т/г; фенолы — 10,02 т/ г; фосфор — 60,7 т/г [19].

Воды Саратовского вдхр. постоянно содержат различного рода загрязнители. Так, в районе устья р. Сок, которая считается одной из наиболее чистых рек Самарской обл., в 1995-1996 гг. концентрация фенолов составляла 5-3 ПДК, нефтепродуктов — 2 ПДК, меди — 2 ПДК и сульфатов — 4 ПДК [20].

Воды р. Чапаевка, поступающие в Саратовское вдхр., постоянно содержат большое количество загрязняющих веществ. В отдельные годы концентра-

Таблица 1

Встречаемость молоди рыб разных видов в Саратовском вдхр. (1995–2010 гг.)

Вид рыб	Общее число рыб каждого вида, экз.	Доля рыб каждого вида, %	Число рыб с аномалиями среди каждого вида, экз.	Доля рыб с аномалиями среди каждого вида, %
Плотва	9686	45,98±0,12	3348	34,57±0,48
Красноперка	2484	11,79±0,22	743	29,91±0,92
Язь	3674	17,43±0,26	1290	35,11±0,79
Уклея	1343	6,37±0,17	284	21,15±1,11
Лещ	853	4,04±0,13	233	27,32±1,53
Густера	2296	10,89±0,21	925	40,29±1,02
Синец	50	0,24±0,03	10	20,00±5,71
Белоглазка	2	0,009±0,006	-	0,00
Верховка	128	0,61±0,05	9	7,03±2,27
Елец	60	0,28±0,04	6	10,00±3,91
Линь	100	0,47±0,05	3	3,00±1,71
Карась золотой	91	0,43±0,05	4	4,39±2,16
Карась серебряный	24	0,11±0,02	1	4,17±4,17
Жерех	134	0,64±0,05	21	15,67±3,15
Горчак	3	0,01±0,006	-	0,00
Чехонь	2	0,009±0,006	-	0,00
Окунь	72	0,34±0,04	19	26,39±5,23
Бычок-цуцик	46	0,22±0,03	-	0,00
Бычок-кругляк	5	0,02±0,01	-	0,00
Щука	11	0,05±0,02	-	0,00
Тюлька	1	0,005±0,005	-	0,00
Ряпушка	2	0,009±0,006	-	0,00
Общее число особей, экз.	**21067**	**100,00**	**6896**	**32,73±0,32**

Таблица 2

Средний процент встречаемости молоди рыб с аномалиями на обследованных станциях Саратовского водохранилища

№ пункта отбора проб	Название станции	Общее число обследованных особей, экз.	Число особей с нарушениями морфологии, экз.	Доля особей с нарушениями морфологии, %
1	п. Фёдоровка	657	203	30,90±1,80
2	п/о. Копылово	65	21	32,31±5,85
2	п. Зольное	225	104	46,22±3,33
4	Дом отдыха	316	18	5,70±1,31
5	п. Прибрежный	474	81	17,09±1,73
6	протока «Старый мокрец»	321	39	12,15±1,83
7	п. Красная Глинка	517	88	17,02±2,74
8	устье р. Сок	1417	373	26,32±1,17
9	г. Самара	315	109	34,60±2,68
10	устье р. Самара	1671	288	17,24±0,92
11	Рождественско-Шелехметск. пойма	749	148	19,76±1,46
12	устье р. Чапаевка	407	87	21,38±0,41
13	с. Мордово	13933	5337	38,30±0,41
	Общие показатели	**21067**	**6896**	**32,73±0,32**

ция изомеров гексахлорциклогена (альфа-, бета-, гамма-ГХЦ) выше нормативов в десятки раз. Зафиксированы также значительные превышения концентрации меди — 2-30 ПДК, марганца — 4-18 ПДК, кадмия — 8 ПДК [21]. Район н.п. Новый путь, который испытывает непосредственное влияние сильно загрязнённых вод р. Чапаевка, в 1995-1996 гг. являлся наиболее загрязнённым легко окисляемыми органическими веществами (2-3 ПДК), фенолами (5-3 ПДК), фосфором (3-9 ПДК) [21], а концентрация марганца в воде в 1997 г. достигала 11 ПДК [22]. В 1999-2000 гг. в воде р. Чапаевка около г. Чапаевска обнаружены хлорорганические пестициды, содержание которых в воде недопустимо, их концентрация в весенний период достигала 37 ПДК [23]. В 2007-2008 гг. ситуация не изменилась — вода Саратовского вдхр. в районе устья р. Чапаевка характеризовалась как 3 А класса качества (загрязнённая вода) и 3 Б класса качества (очень загрязнённая) [24].

Основными загрязняющими веществами, поступающими в Саратовское вдхр. из г. Тольятти, являются легко окисляемые органические вещества, нитритный азот, соединения меди, фенолы. Максимальные концентрации этих веществ в 1999-2000 гг. превышали норму в 2-7 раз. Среднегодовая концентрация соединений меди составляла 7 ПДК, а максимальная — 27 ПДК. Из района г. Самары поступают соединения меди (2-5 ПДК), кадмия (до 2 ПДК), нитритного азота (1-3 ПДК) и соединений цинка (1-2 ПДК) [23, 25].

В последние годы качество воды Саратовского вдхр. не претерпело значительных изменений, и она в среднем характеризуется как «умеренно загрязненная» 3 класса качества [23, 24]. Сложившаяся экологическая ситуация носит хронический характер, вследствие чего на популяции гидробионтов оказывается постоянный пресс негативных абиотических факторов, что не может не отразиться отрицательно на качественном и количественном состоянии этих популяций.

Результаты и их обсуждение

За время многолетних исследований (1995–2010 гг.) на основных нерестилищах Саратовского вдхр. была обнаружена молодь 22 видов рыб: сем. *Cyprinidae* (16 видов) — плотва, краснопёрка, язь, уклея, лещ, густера, синец, белоглазка, верховка, елец, чехонь, жерех, карась серебряный, карась золотой, линь, горчак; сем. *Percidae* (1 вид) — окунь; сем. *Clupeidae* (1 вид) — тюлька; сем. *Esocidae* (1 вид) — щука, сем. *Coregonidae* (1 вид) — ряпушка, сем. *Gobiidae* (2 вида) — бычок-кругляк и бычок-цуцик.

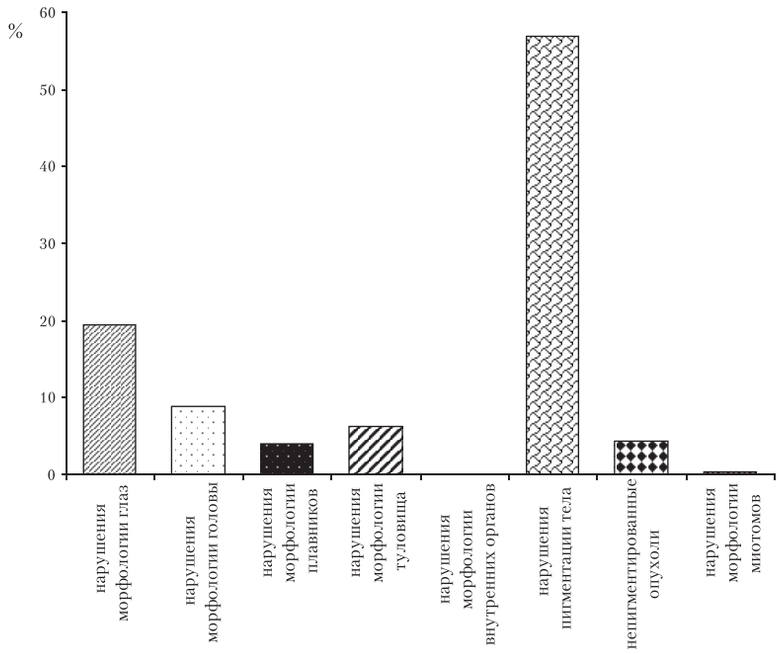


Рис. 1. Встречаемость различных групп морфологических аномалий у молоди рыб Саратовского вдхр. в 1995–2010 гг.

Молодь плотвы, язя, красноперки и густеры на участках в верхнем течении водохранилища являлась наиболее массовой и, соответственно, преобладала в пробах (*табл. 1*). Уклея и лещ не являлись в районах исследования массовыми видами, однако обнаруживались часто, их доля от общего количества личинок и мальков составляла 6,37 и 4,04 %, соответственно. Молодь остальных 16 видов рыб в течение всего периода исследования встречалась редко или единично, доля каждого вида не превышала 0,64 % (*табл. 1*).

Среди обследованных 21067 личинок и мальков 6896 особи являлись носителями различных морфологических аномалий, это 32,73 % от общего количества рыб. В разных районах процент встречаемости особей с отклонениями в морфологии, обнаруженных за всё время исследования, существенно различался (*табл. 2*).

Лишь на одной станции из 13 (в районе Дома отдыха — станция №4) средние показатели процента аномальных личинок рыб за весь период исследования не превышали 5,7 %, что близко к значению условной нормы для естественных природных популяций — 5,00 % [26]. В данном районе личинки рыб с нарушениями морфологии обнаруживались нечасто. В большинстве районов Саратовского вдхр. процент встречаемости особей с нарушениями внешней морфологии неоднократно превышал условную норму. Так в районах №5 (п. Прибрежный), №6 (протока «Старый Мокрец»), №7 (п. Красная глинка) и №10 (устье р. Самары) средняя встречаемость аномальных особей за все время исследований составляла 17,09, 12,15, 17,02 и 17,24 %, соответственно, что более чем в 2,5-3 раза выше нормы. Максимальные показатели встречаемости личинок и мальков рыб с нарушениями внешней морфологии зафиксированы в районе №3 (п. Зольное) — 46,22 % и на станции №13 (с. Мордово) — 38,30 %, что выше условной нормы в 9,2 и 7,7 раз, соответственно. На остальных 7 станциях водоёма средние значения процента аномальных особей в пробах за весь период исследования варьировали от 19,76 % (Рождественско-Шелехметская пойма — ст. №11) до 34,60 % (г. Самара — ст. №9) (*табл. 2*).

На протяжении периода исследования у молоди рыб Саратовского вдхр. на личиночных и мальковых стадиях развития нами обнаружено 58 типов морфологических аномалий, отнесённых нами к 8 группам (*рис. 1*).

Основную долю среди зафиксированных морфологических аномалий составили нарушения пигментации тела (56,92 %).

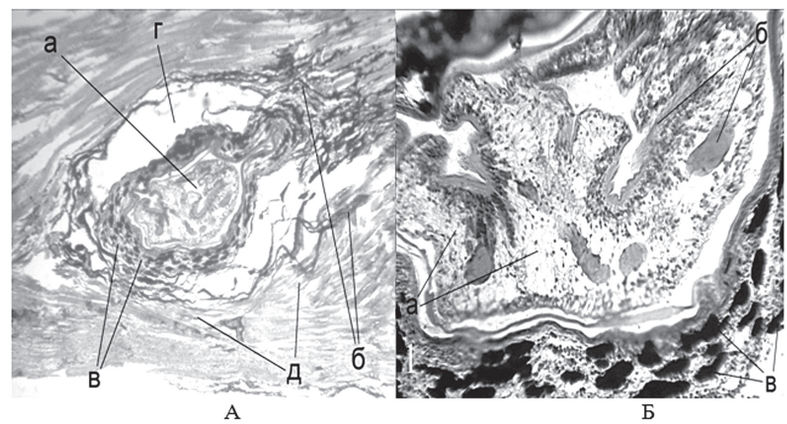


Рис. 2. Плотва, ранний малёк (стадия G), вид сбоку: А — пигментированная опухоль на теле; а — общий вид новообразования, г — ярко выражена полость вокруг опухоли, выстланная пигментированными волокнами — б, в — сама опухоль окружена плотным слоем железистых пигментированных клеток — в, д — ярко выражены нарушения структуры миотомов в месте локализации опухоли. Б — на увеличенном снимке хорошо видна структура новообразования: а — бесцветные железистые клетки с ядрами составляют основную ткань опухоли, б — имеются включения соединительной ткани красного цвета, в — скопления гранул пигмента.

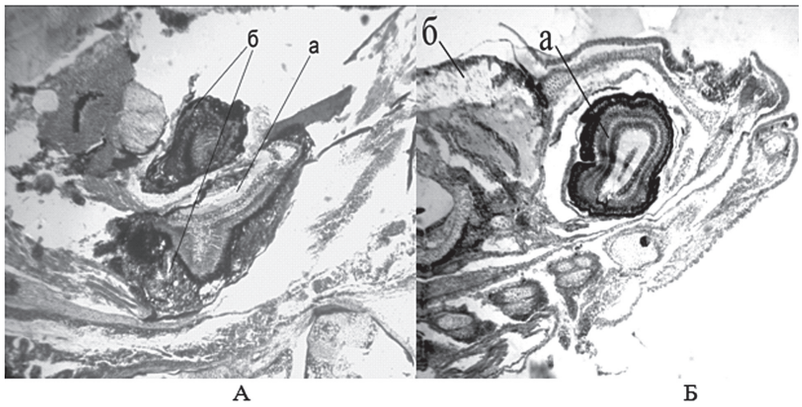


Рис. 3. А — уклея, ранний малёк (стадия G), вид сбоку: а — крупное непигментированное новообразование, окружающее сильно недоразвитое и деформированное глазное яблоко — б. Б — язь, ранняя личинка (стадия C_1), вид сбоку: а — незначительное, но заметное недоразвитие глазного яблока, клеточные структуры глаза относительно сформированы, но глазное яблоко заметно деформировано и уступает в размерах нормальному, б — непигментированное новообразование около недоразвитого правого глазного яблока.

Непигментированные новообразования, объединённые нами в отдельную группу, составили всего 4,40 % от общего количества морфологических нарушений. К аномалиям данной группы относятся непигментированные или слабопигментированные опухоли в области глазных яблок (*рис. 2*) (внутри и снаружи глаза), а также непигментированные или слабопигментированные новообразования в миотомах туловища (*рис. 3*). Эти отклонения в морфологии можно условно отнести к патологиям внутреннего строения, степень их летальности для рыб намного выше, чем степень летальности пигментированных новообразований.

Ранее [27] подобные слабопигментированные или непигментированные опухоли на поверхности тела рыб, выпуклые или плоские, с гладкой поверхностью идентифицировались как шванномы. Их гистологическое изучение показало, что они имеют чёткие границы и инкапсулированы. Основная масса такой опухоли состоит из веретеновидных, параллельно расположенных клеток с гиперхроматическими ядрами и эозинофильной цитоплазмой. На периферии опухоли расположены компактные, концентрические клеточные слои с «палисадными» ядрами (ткань Antoni типа А). Выявлены также участки вакуолизированной и набухшей ткани с рыхло расположенными клетками. Обнаруженные нами у молоди рыб Саратовского вдхр. опухоли имеют общие черты в гистологическом строении с описанными выше новообразованиями (*рис. 2 и 3*). Более ранними исследованиями доказано, что нарушение физиологических процессов и, как следствие, появление новообразований у рыб является прямым доказательством канцерогенного воздействия отдельных компонентов загрязнения водной среды.

В нашем случае встречаемость большого количества молоди рыб разных видов с пигментированными и непигментированными новообразованиями является прямым следствием и доказательством присутствия в воде Саратовского вдхр. целого комплекса загрязняющих веществ, что подтверждается также гидрохимическими исследованиями водоёма, приведёнными выше.

Частая встречаемость морфологических аномалий относящихся к группам нарушений морфологии глаз — недоразвитие, отсутствие, раздвоение глазных яблок и т. п. (19,38 %), нарушений морфологии головы — искривления челюстей, искривление и отсутствие жаберных крышек, асимметрия головы и т. п. (8,76 %), нарушений морфологии туловища — различные типы искривлений хорды (6,21 %) и нарушения морфологии плавников (3,97 %) является дополнительным подтверждением неблагополучной экологической обстановки.

Лишь аномалии, относящиеся к нарушениям морфологии внутренних органов — тройной плавательный пузырь (0,02 %) и нарушения морфологии миотомов — их недоразвитие и некрозы различной степени выраженности (0,34 %) обнаружены крайне редко или единично, т.к. степень их летальности очень высока.

Заключение

Наличие морфологических аномалий у молоди рыб является прямым последствием негативного воздействия неблагоприятных факторов (в первую очередь — загрязнений) на отдельных особей в период эмбриогенеза и личиночного развития. Чем интенсивнее и длительнее подобное воздействие, тем чаще встречаемость особей с морфологическими аномалиями среди личинок и мальков рыб и тем разнообразнее обнаруживаемые нарушения морфологии.

За весь период исследования нами обнаружено 58 типов морфологических аномa-

лий, отнесённых нами к 8 разным группам в соответствии с характером нарушений, места локализации и степени выраженности. Общее количество аномальных личинок и мальков рыб среди всех обследованных также очень велико — 32,73%; данный показатель превышает условно принятую норму для естественных природных популяций более чем в 6 раз. В большинстве исследованных районов Саратовского вдхр. процент встречаемости аномальных особей в популяциях также очень высок (*табл. 2*). Данные факты свидетельствуют о достаточно сильном загрязнении данного водоёма.

В условиях, когда на гидробионты воздействует целый комплекс поллютантов, которые способны как усиливать, так и нейтрализовать действие друг друга, личинок и мальков массовых видов рыб можно успешно использовать в качестве надёжного критерия экологического состояния водоёма.

Литература

1. Розенберг Г. С. Опыт экологического нормирования антропогенного воздействия на качество воды (на примере водохранилищ Средней и Нижней Волги) / Г. С. Розенберг., И. А. Евланов., В. А. Селезнёв., А. К. Минеев., А.В., Селезнёва., В. К. Шитиков // Мат. Объединённого пленума научного совета ОБН РАН по гидробиологии и ихтиологии, Гидробиологического общества РАН и Межведомственной ихтиологической комиссии, 2011. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 5–29.
2. Батоян В. В. Микроэлементы в рыбах Куйбышевского водохранилища / В. В. Батоян, В. Н. Сорокин // Экология. 1989. № 6. С. 81–84.
3. Минеев А. К. Оценка состояния водоёмов Средней и Нижней Волги по рыбной части сообщества. Автореф. дис. ... к-та биол. наук. Тольятти, 2001. 146 с.
4. Минеев А. К. Гистологическая картина новообразований у молоди рыб Средней и Нижней Волги // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13, Ч. 1. № 5. С. 242–248.
5. Минеев А. К. Морфологические аномалии у рыб Саратовского водохранилища // Вода: химия и экология. 2012. № 6. С. 54–60.
6. Жукинский В. Н. Влияние абиотических факторов на разнокачественность и жизнеспособность рыб в раннем онтогенезе. М.: Агропромиздат, 1986. 248 с.
7. Касимов Р. Ю. Оплодотворяемость икры и развитие зародышей осетровых рыб при нефтяном воздействии / Р. Ю. Касимов, В. И. Крючков // Мат. 4 Всесоюзной конф. по раннему онтогенезу рыб. Мурманск: 1988. Ч. 1. С. 126–127.
8. Лебедева О. А. Изменения в характере эмбриогенеза карася: долгосрочные наблюдения и экспериментальные исследования / О. А. Лебедева, Л. И. Тихомирова, Г. П. Филлипова, М.Н Завьялова // Доклады АН СССР. 1990. Т. 313. № 1. С. 196–199.
9. Шурова И. Л. Влияние 2,4-дитретамилфенола и 2,4,6, — трихлорфенилгидрозина солянокислого на ранние стадии развития щуки // Физиология и токсикология гидробионтов. Ярославский гос. ун-т. Ярославль. 1990. С. 45–48.
10. Макеева А. П. Эмбриология рыб. М.: Изд-во МГУ, 1992. 216 с.
11. Urho L., Hudd R. Sublethal effects of ocn oil spill on fish larvae in the Northern Quark, in the Balnic: [Pap.] 3 rd. ICES symp. early. life hist. fish., Btrgen, 3–5 octobre, 1988 // Cons. int. explor. mer.. 1989. 191. P. 494.
12. Crawford R. B. Effects of environmental toxicants on development of a teleost embryo / Crawford R. B., Guarina A. M. // Bull. Environ. Pathol. Toxicol. and Oncol..1985. V. 6, № 2. P. 123–130.
13. Richmonds C. Lepomis mecrochimus. Histopathological changes by malation in the gills of bluegill L.m. / Richmonds C., Dutta H. M. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1989. V. 43. № 1. P. 123– 130.
14. Pragatheeswaran V. Cadmium induced Malformation in Eyes of Ambassis cjmmersoni Cuvier / Pragatheeswaran V., Loganathan B., Natarajan R.., Venugapalon V. K. // Bull. Environ. Toxicol.. 1989. 43. № 5. P. 755–760.
15. Beckman B. R. Copper intoxication in chinook salmon (Oncornynchus tshawytsha) induced by natural springwater: effect on gill Na^+, K^+ — AT Phase, hematocrit and plasma glucose / Beckman B. R., Zaugg W. S. // J. Fish and Acuat. Sci. 1988. № 8. P. 1430–1435.
16. Евланов И. А. Оценка состояния пресноводных экосистем по морфологическим аномалиям у личинок рыб / И. А. Евланов, А. К. Минеев, Г. С. Розенберг // Методическое пособие. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1999. 38 с.
17. Минеев А. К. Встречаемость аномальных личинок рыб среди молоди Саратовского водохранилища в различных районах водоёма // Мат. междунар. науч. конф. «Ихтиологические исследования на внутренних водоёмах». Саранск: Изд-во Мордовского Гос. Ун-та. 2007. С. 114–116.
18. Минеев А. К. Морфологические аномалии у молоди рыб Саратовского водохранилища в районе Балаковской АЭС // Мат. междунар. конф. «Проблемы экологии в современном мире в свете учения В. И. Вернадского». Тамбов: Изд-во ТГУ. 2010. Т. 2. С. 79–83.

19. Червякова Н. Г. Использование водных ресурсов / Н. Г. Червякова, З. А. Фёдорова // Тез. совещ. «Экологическая ситуация в Самарской области: состояние и прогноз». Тольятти: ИЭВБ РАН, 1994. С. 198.
20. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 1996 году. Вып. 4. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области / Под ред. В. А. Павловского, Г. С. Розенберга. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 1997. С. 7–12.
21. Выхристюк Л. А. Химический состав воды и донных отложений / Л. А. Выхристюк, О. Е. Варламова, Н. А. Марченко // Экологическое состояние бассейна реки Чапаевка в условиях антропогенного воздействия (Биологическая индикация) / Под ред. Т. Д. Зинченко, Г. С. Розенберга. Тольятти: ИЭВБ РАН, 1996. С. 65–80.
22. Селезнёв В. А. Содержание марганца в поверхностных водах Самарской области / В. А. Селезнёв, В. А. Цыкало, Т. С. Сергиенко // 10 лет Государственному комитету по охране окружающей среды Самарской обл. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской обл. Вып. 6 / Под ред. В. А. Павловского, Г. С. Розенберга. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 1998. С. 108–116.
23. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 2000 году. Вып. 11. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области / Под ред. О. Л. Носковой. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 2001. 193 с.
24. Государственный доклад о состоянии окружающей среды и природных ресурсов Самарской области в 2008 г. Вып. 19 / Под ред. Ю. С. Астахова, А. Е. Губернаторова, В. Н. Довбыш и др. Самара: Министерство природопользования, лесного хозяйства и окружающей среды Самарской обл., 2009. 344 с.
25. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Самарской области в 1999 году. Вып. 9. Экологическая безопасность и устойчивое развитие Самарской области / Под ред. О. Л. Носковой. Самара: Ком. по охране окруж. среды Самарск. обл., 2000. 103 с.
26. Кирпичников В. С. Генетика и селекция рыб. Л.: Наука. 1987. 520 с.
27. Wolfe Marilyn J. Unusual findings in medaka used as test animals in toxicologic studies // 4 International Symposium on Aquatic Animal Health, New Orleans, La, Sept. 1–5, 2002: ISAAH 2002. Proceedings. New Orleans (La), 2002. P. 193.

A.K. Mineev

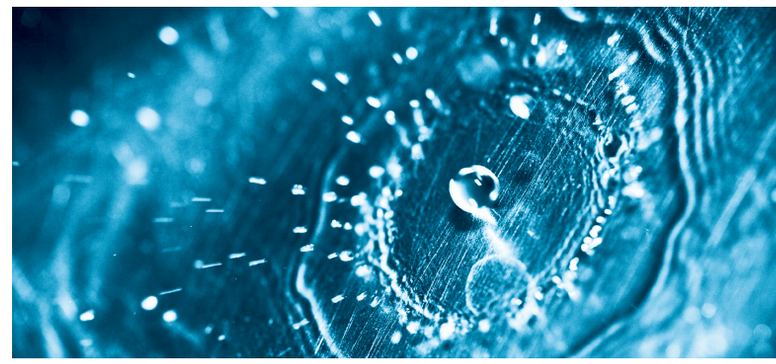
MORPHOLOGICAL ANOMALIES OF YOUNG FISHES IN THE SARATOV RESERVOIR

The article represents research results over a period of 1995–2010 years which deal with external morphological disturbances of young fishes under ecological conditions of the Saratov reservoir. Data of occurrence of different groups of morphological anomalies of fish fries and midges are given for various reservoir areas. Direct correlation between occurrence of morphological anomalies of young fishes and level of reservoir pollution is revealed.

Key words: anthropogenic impact, pollutants, morphological anomalies, fries and midges of fish.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ в ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ОТРАБОТАННЫХ смазочно-охлаждающих ЖИДКОСТЕЙ

Исследовано применение по новому назначению плотноупакованных волокнистых материалов — бумаги подпергамент и вторичного ресурса на основе отработанного пожарного рукава в качестве фильтрующих элементов в процессе мембранного разделения. Показана перспективность данного направления развития мембранной технологии.



Введение

В настоящее время отмечается тенденция к упрощению мембранных технологий, совершенствованию аппаратов и установок на их основе, расширению области их применения. В зависимости от размеров пор мембран и необходимости задерживать те или иные загрязнения используют различные типы технологий.

Мембрана — объект, имеющий размер в одном измерении (толщину), значительно меньший, чем в двух других измерениях, через который осуществляется массоперенос, вызванный действием различных движущих сил.

Определяющей проблемой при реализации мембранных методов является разработка и изготовление полупроницаемых мембран.

При получении полупроницаемых мембран используют различные материалы — полимерные пленки, стекло, металлическую фольгу и др. Наибольшее распространение получили мембраны на основе различных полимеров. Поскольку первые исследования показали, что, пленки, выпускаемые промышленностью для других целей, не обладают селективными свойствами, изготовление полимерных мембран осуществляется по специальным технологиям [1].

Существует несколько классификаций мембран.

I.*Классификация по природе мембраны.*
А.Природные мембраны:
1. живые (биологические) мембраны;
2. природные вещества — модифицированные и регенерированные.

В. Синтетические мембраны:
1. неорганические — металлические, керамические, стеклянные.;
2. органические (полимерные) — пленки, трубки, полые волокна.

II. *Классификация по структуре мембраны.*
А. Пористые мембраны:
1. микропористые — прессованные порошки, микропористое стекло, микропористая керамика, микропористые се-

И.А. Храмова*, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
М.В. Шулаев, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Адрес для корреспонденции: innakhramova@gmail.com

ребряные мембраны, ацетилцеллюлоза, нуклеопоры;
2. макропористые — фильтры для газов и жидкостей, миллипоровские фильтры, ультрафильтры.

B. Непористые мембраны:
1. неорганические — металлические пленки, стекло;
2. полимерные структуры — пленки, трубки, полые структуры, слоистые пленки;

C. Морфологическое различие:
1. кристаллические — неорганические (металлы, керамика), органические;
2. аморфные — стеклянные, полимерные.

D. Жидкие мембраны:
1. мономолекулярная пленка жирной кислоты на поверхности воды;
2. жидкие капли, окруженные стабильной жидкой пленкой.

III. *Классификация по применению мембран.*

Здесь мембраны (газообразные, жидкие или твердые) располагаются в таких системах, как например, газ — мембрана — газ. Поскольку речь идет о применении мембран в процессах разделения жидкостей, рассмотрим системы жидкость — жидкость:
1. перенос газа из одной жидкой фазы в другую — устройства для консервации органов, насыщение крови кислородом;
2. осмотические процессы — обратный осмос, проницание через гель;
3. жидкие мембраны — селективный поток через жидкую пленку.

IV. *Классификация по механизму мембранного действия.*

A. Адсорбционные мембраны:
1. микропористые мембраны — пористые фильтры Викор, активированный уголь, силикагель и т.п.;
2. реакционные мембраны — материал, содержащийся в мембране, взаимодействует с одним из проникающих компонентов.

B. Диффузионные мембраны:
1. полимерные мембраны — диффузионная растворимость потока газа;
2. металлические мембраны — диффузия газового потока в атомарном состоянии;
3. стеклянные мембраны — молекулярное состояние газового потока или родственные явления.

C. Ионообменные мембраны:
1. катионообменные смолы;
2. анионообменные смолы.

D. Осмотические мембраны:
1. обычные осмотические мембраны;
2. обратноосмотические мембраны;
3. электроосмотические мембраны.

E. Неселективные мембраны (инертные):
1. сплавленное стекло;
2. фильтры, сетки [2].

Ключевые слова: мембранное разделение, плотноупакованные волокнистые материалы, смазочно-охлаждающие жидкости

В процессе микрофильтрации и ультрафильтрации применяются мембраны с открытой пористостью. Для пористых микрофильтрационных и ультрафильтрационных мембран выбор материала не определяет напрямую характеристики разделения, потому что главным фактором для частиц молекулярного размера является размер пор или распределение пор по размерам. Важными факторами при выборе материала являются требования процессов производства мембраны и химическая или термическая устойчивость мембраны [3].

Из многочисленных требований к мембранам целесообразно выделить несколько общих, характерных для всех типов мембран:
- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость (инертность) к действию среды разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость.

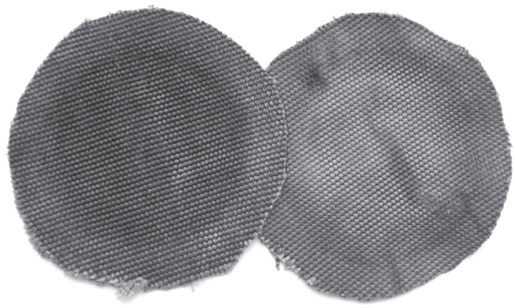
Для всех типов мембран, независимо от вида процесса разделения, сочетание высокой разделяющей способности и высокой удельной производительностью является необходимым требованием.

Материалы и методы исследований

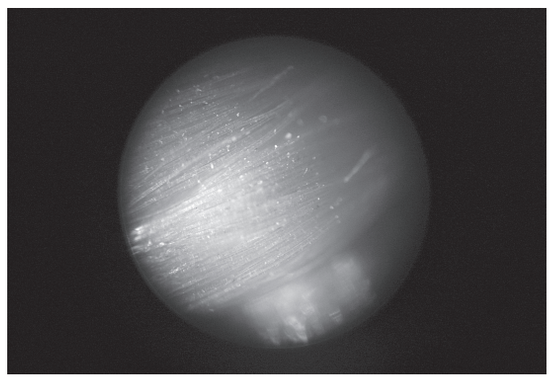
В последнее время большое внимание уделяется поиску дешевых и перспективных мембранных материалов для конкретного объекта.

Так, мембраны из волокнистых материалов имеют высокую удельную поверхность и пористость, обладают гибкостью и могут эффективно использоваться для фильтрации и сепарации газов и жидкостей, в том числе для очистки воды. Такие волокнистые материалы могут обеспечить удаление микрочастиц, но не наноразмерных примесей, поскольку поры в них довольно больших размеров. Меняя диаметр волокон, можно с высокой точностью

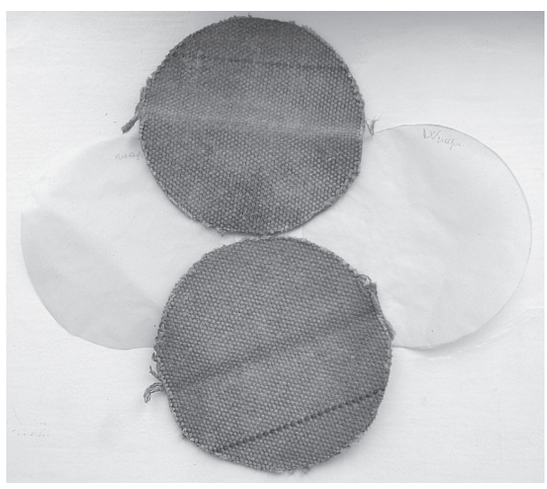
1



2



3



4

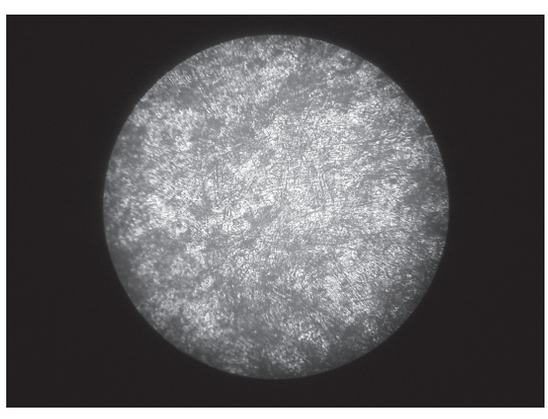


Рис.1. Используемые в работе плотноупакованные волокнистые материалы:

1 — материал напорного пожарного рукава, отделенный от резиновой камеры; 2 — материал напорного пожарного рукава под микроскопом (×60); 3 — льняной материал пожарного рукава и бумага «подпергамент»; 4 — материал бумаги подпергамент под микроскопом (×60)

регулировать пороговый размер пропускаемых частиц. Следовательно, такие мембраны годятся не только для очистки воды. Их можно применять для выделения из смеси частицы одного определённого размера (в диапазоне от десяти до нескольких сотен нм).

Поскольку в настоящее время промышленность производит, главным образом, пористые полимерные мембраны, известно также применение жидких и стеклянных мембран в процессе разделения жидкостей, было принято решение исследовать существующие плотноупакованные волокнистые материалы и рассмотреть возможность их применения по новому назначению в процессе разделения жидких смесей.

После проведенного обзора волокнистых материалов, используемых в различных отраслях промышленности, и исходя из требований, предъявляемым к мембранам, в качестве экспериментальных мембранных материалов были выбраны *материал пожарного рукава и бумага подпергамент*.

В настоящее время выпускаются (или находятся в эксплуатации) напорные рукава различных типов: прорезиненные; латексированные; с двухсторонним полимерным покрытием; пластмассовые армированные; льняные и льноджутовые; рукава на рабочее давление 3,0 МПа.

В работе были использованы *рукава из льняного материала* (ГОСТ 472-75) *и прорезиненные* (ГОСТ 7877-75), для применения которых была отделена резиновая камера от армирующего каркаса (*рис. 1*). Кроме того, материал прошел стадию предварительной промывки. Согласно [4] исходный материал может выдерживать давление 2,0 МПа. Схемы расположения конструктивных элементов прорезиненных напорных рукавов «Универсал», используемых в работе, приведены на *рис. 2*.

Материал гибкого трубопровода напорного пожарного рукава «Универсал» (диаметром 51 мм) можно рассматривать как подложку и как динамическую мембрану (мембрана образуется непосредственно при фильтровании раствора через пористый материал пожарного рукава в результате сорбции дисперсных частиц поверхностью подложки). Для снижения затрат был использован отработанный (изношенный) пожарный рукав, т.е. в данном случае его можно рассматривать как вторичный материальный ресурс.

Бумага подпергамент ГОСТ 1760-86, ТУ 5434-001-52162999-2000 марки П, жиростойкая без поверхностной обработки (*рис. 1*), об-

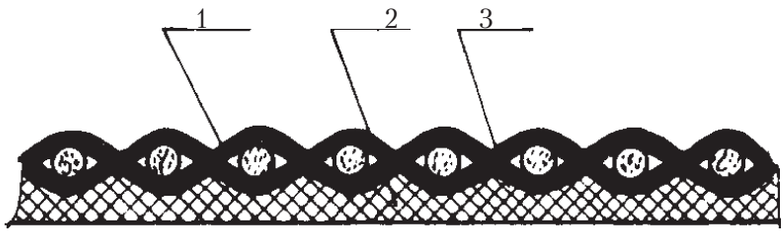


Рис. 2. Схема конструкции прорезиненного рукава:
1 — армирующий каркас, 2 — резиновая камера,
3 — клеевой слой.

ладающая относительным сопротивлением продавливанию не менее 260 кПа (2,6 кгс/см^2), прочностью на излом при многократных перегибах (число двойных перегибов) в среднем по двум направлениям не менее 180 кПа (1,8 кгс/см^2). Область применения — пищевая промышленность (для жирных, маслянистых и горячих пищевых продуктов). Фактура подпергамента марки П, небеленого — бумага светло-бежевого цвета (может различаться насыщенностью тонов), тонкая, шершавая на ощупь, сворачиваемая с характерным хрустом. Подпергамент при поджигании не горит, а тлеет. Подпергамент изготавливается из небеленой целлюлозы из хвойной древесины [5].

При микроскопировании (*рис. 1*) можно увидеть, что оба исследуемых материала представляют собой волокнистую структуру различного типа. Волокна различного диаметра упакованы как в продольном, там и в поперечном и косом направлениях, образуя слои различной толщины, что придает материалам особую плотность структуры.

Объектом исследования служили отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (**СОЖ**) — полусинтетические («Автокат Ф-78», ТУ 6-14-865-85) и водоэмульсионные («Эмульсол-Т», ТУ 6-14-254-87), которые были выбраны в результате проведенного анализа состояния водных объектов г. Казани [6].

Таблица 1

Результаты мембранного разделения различных видов отработанных СОЖ на фильтрующем элементе на основе материала пожарного рукава

вид СОЖ	ХПК нач., мг/дм^3	ХПК пермеата, мг/дм^3	R, %
Автокат-1	11000	3600	67,3
Автокат-2	3400	2800	17,6
Эмульсол-1	7000	2400	65,7

Автокат — полусинтетическаяСОЖ, применяется в виде 3-7%-ной водной эмульсии при лезвийной и абразивной обработке чугунов, сталей и алюминиевых сплавов. Автокат представляет собой смесь масла (содержание масла около 65%), эмульгаторов, ингибиторов коррозии и биоцидной присадки.

Эмульсол Т — универсальная водосмешиваемая эмульсионная (эмульгируемая) СОЖ, применяется в виде 3-10%-ной водной эмульсии при холодной прокатке сталей, обработке резанием сталей и чугунов. Эмульсол Т — смесь триэтаноламиновой соли олеиновой кислоты и минерального масла.

Концентрацию загрязняющих веществ определяли по значению ХПК, которое показывает общую загрязненность, титриметрическим методом.

Значение селективности *R*, характеризующее разделяющую способность мембран, определяли по формуле:

$$R = \frac{ХПК_{нач} - ХПК_{пермеата}}{ХПК_{нач}} * 100\% \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Испытуемые материалы подверглись исследованиям по определению возможности их применения для разделения жидкого отхода отработанных СОЖ. Испытания проводились на разработанном лабораторном мембранном модуле [7].

Проведены исследования по определению селективности фильтрующего материала отработанного пожарного рукава для различных видов отработанных СОЖ. Результаты приведены в *табл. 1.*

Из анализа полученных результатов следует, что материал пожарного рукава может быть использован либо в качестве подложки (для предотвращения повреждений мембраны о металлическую сетку), либо на стадии предварительной очистки, а также для предотвращения загрязнения самой полимерной мембраны. Кроме того, селективность будет зависеть от состава исходной СОЖ. Так, для Автоката-1 и Эмульсола-1 селективность составила около 65%, а для Автоката-2 была низкой и составила 17%, что объясняется различным составом отработанных СОЖ. Общим моментом для всех объектов исследования является то, что в пермеат будут проходить компоненты СОЖ с низкой молекулярной массой. Следует также отметить, что материал изношенного пожарного рукава является доступным и дешевым материалом.

Таблица 2

Результаты мембранного разделения водоэмульсионных СОЖ на фильтрующем элементе на основе материала пожарного рукава

	Эмульсол							
ХПК нач, мг/дм³	36500	20000	8200	4100	3900	3600	3500	3100
ХПК пермеата, мг/дм³	20125	18875	7450	3725	1700	1800	2300	2000
R, %	44,9	5,6	9,1	9,1	56,4	50,0	34,3	35,5

Проведены эксперименты по мембранному разделению отработанных водоэмульсионных СОЖ с различными начальными значениями ХПК с использованием фильтрующего материала пожарного рукава. Полученные результаты представлены в *табл. 2*.

Как показывают результаты данной серии экспериментов, материал пожарного рукава может быть использован в качестве мембранного элемента, но все же показатели селективности невысоки. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что данный фильтрующий элемент может рассматриваться как динамическая мембрана. Селективность мембранного разделения в данном случае была тем больше, чем больше начальное значение ХПК, т.е. можно сделать вывод, что данный фильтрующий элемент задерживает основную компоненту эмульсолов — нефтяные масла. Это наглядно показывают значения селективности: 45% — при начальном значении ХПК 37000 мг/дм³, до 10% — при снижении значения ХПК. Таким образом, исходя из полученных результатов предлагается в дальнейшем использовать этот материал в качестве подложки, что должно обеспечить увеличение селективности процесса разделения.

Далее проведена серия экспериментов по определению селективности фильтрующего материала — подпергамент, который обладает жиростойкими свойствами (способен пропускать воду только с одной стороны), что важно, т.к. в состав эмульсолов входят минеральные масла. Таким образом, его назначение — предотвращение быстрого забивания материала пожарного рукава. Поскольку заранее можно предсказать, что сама бумага подпергамент при соприкосновении с металлической сеткой будет приходить в негодность, то в качестве подложки уже на этом этапе был использован материал пожарного рукава. Результаты экспериментов представлены в *табл. 3*. Объем подаваемой сточной воды 1 дм³.

Как и прогнозировалось ранее, селективность процесса разделения возросла и составила 74–99% в зависимости от начального значения ХПК отработанных СОЖ. Кроме того, в данной серии экспериментов, благодаря особым свойствам бумаги подпергамент, удалось собрать концентрат со значением ХПК от 5000 до 33000 мг/дм³.

В процессе разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран через мембрану преимущественно проходит растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны увеличивается. Повышение концентрации происходит до тех пор, пока под действием возникающего градиента концентраций между поверхностью мембраны и объемом раствора не установится динамическое равновесие.

В связи с тем, что в работе в качестве объекта исследования представлены жидкие отходы отработанных СОЖ, компонентами которых являются органические вещества, которые возможно сжигать, то было принято решение опробовать термическую регенерацию без предварительной промывки фильтров, поскольку большая часть компонентов СОЖ, за-

Таблица 3

Результаты мембранного разделения отработанных водоэмульсионных СОЖ

	на фильтрующем элементе из материала пожарного рукава с бумагой подпергамент					на фильтрующем элементе из материала пожарного рукава после терморегенерации с бумагой подпергамент		
ХПК нач., мг/дм³	7400	3300	2900	2000	1300	2000	2000	2000
ХПК пермеата, мг/дм³	1900	400	100	0	50	300	400	400
ХПК концентрата, мг/дм³	33000	16000	15600	10000	4900	20500	22000	24000
R, %	74,3	87,9	96,6	100,0	96,2	85,0	80,0	80,0

держивающихся фильтрующим элементом не смешивается с водой без внесения специальных веществ.

В ходе экспериментальных исследований была проведена термическая регенерация волокнистого материала пожарного рукава. Регенерация проводилась при температуре 150 °С в течение 1-2 ч. В связи с этим необходимо было провести исследование характеристик и свойств материала после его регенерации.

Проведены сравнительные исследования с использованием в качестве фильтрующего элемента регенерированного материала пожарного рукава в сочетании с бумагой подпергамент. Результаты представлены в *табл. 3*.

Вероятно, регенерация мембран происходит в результате того, что часть компонентов СОЖ окисляется в процессе термообработки (поэтому при регенерации мембранных элементов нужно предусмотреть газоотвод), другая часть загрязнений адсорбируется, спекается на поверхности мембраны. После термообработки эти загрязнения можно легко удалить механически. Таким образом, в данной серии экспериментов селективность мембранного разделения отработанных водоэмульсионных СОЖ составила 80%, значение ХПК пермеата или очищенной воды 400 мг/дм^3, т.е. регенерацию материала пожарного рукава возможно проводить термическими методами и затем вновь возвращать его в технологический процесс очистки.

Заключение

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований предложен мембранный способ, который впервые осуществляется на основе фильтрации жидкости через плотноупакованный волокнистый материал, обработанный дополнительно химическими и физическими способами для образования на поверхности материала структуры мембранного типа.

Показано, что оба критерия обоснованного выбора того или иного процесса разделения (разделение должно быть осуществимо технически и экономически) выполняются. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что промышленное изготовление мембранных материалов из плотноупакованных волокнистых материалов на основе целлюлозы, льна и латекса является перспективным направлением развития мембранной технологии.

Литература

1. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация.. М.: Химия, 1978. 352 с.
2. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
3. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчёт. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. Инструкция по эксплуатации пожарных рукавов: нормативные документы министерства внутренних дел России 02.02.94. Электронный ресурс: http://www.0–1.ru/law/default.asp?doc=/norm/3/PISMO/InstrPoRu (94).
5. Продукция: Подпергамент: Технические условия ГОСТ 1760–86. Электронный ресурс: http://www.avangardbumaga.ru/page2/page222.html.
6. Храмова И.А. Анализ экологического состояния водных объектов города Казани / И.А. Храмова, М.В. Шулаев/ / Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 1. С. 259–265.
7. Храмова И.А. Разработка лабораторных мембранных модулей для исследования очистки сточных вод / И.А. Храмова, М.В. Шулаев, К.Г. Ипполитов, В.М. Емельянов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 1. С. 273–279.

I.A. Khramova, M.V. Shulaev

APPLICATION OF CLOSE-PACKED FIBROUS MATERIALS FOR NEUTRALIZATION OF INDUSTRIAL LIQUID WASTES OF USED COOLANT-CUTTING FLUIDS

New direction of application of close-packed fibrous materials such as parchment imitation and used fire hoses as filtering elements in process of membrane separation was studied. Use perspectiveness of development of the membrane technology was demonstrated.

Key words: membrane separation, close-packed fibrous materials, coolant-cutting fluids.

СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД и ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ от ФТОРИДОВ при помощи ХЕЛАТНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, ДОПИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ

Используя новую регенерируемую хелатную ионообменную смолу, допированную алюминием, можно легко снизить концентрацию фторидов в воде до уровня менее 1 мг/л. Целевое исследование демонстрирует практические аспекты применения, а лабораторные данные обосновывают важные характеристики технологической схемы процесса.

К. Оке,
специалист по техническому маркетингу, Бизнес-подразделение Технологии очистки жидкостей, LANXESS Pte
Ш. Нойман*,
PhD, начальник отдела технического маркетинга и химической очистки, Бизнес-подразделение Технологии очистки жидкостей, LANXESS
Б. Адамс,
Руководитель технического отдела по региону APAC, Бизнес-подразделение Технологии очистки жидкостей, LANXESS Pte

Введение

Фториды присутствуют в сточных водах производств ряда отраслей промышленности. Существенное количество фторидов поступает из полупроводниковой, фотогальванической промышленности, производства стекла, гальванопокрытий, стали и алюминия, пестицидов и удобрений. Концентрация фторидов в неочищенных стоках может варьироваться в широких пределах, тогда как допустимый уровень сброса зависит от водоема. При наличии риска обратного всасывания фторидов в систему водоснабжения, их допустимое содержание в воде составляет около 1 мг/л. Кроме очистки промышленных сточных вод, еще одним важным применением данного метода очистки является обработка питьевой воды для снижения содержания фторидов до 1 мг/л или менее.

Высокое содержание фторидов обычно снижают путем добавления солей кальция, вызывающих осаждение CaF_2. Однако из-за определенной остаточной растворимости и кинетических эффектов концентрация фторидов после осаждения обычно составляет 7–15 мг/л, т.е. выше допустимых норм. Так как органы контроля обычно требуют, чтобы содержание фторидов в стоке не превышало 1 мг/л, то такие насыщенные растворы CaF_2 должны подвергаться дополнительной очистке. Известны два способа очистки:

1) адсорбция активированным алюминием;

2) удаление с помощью селективной ионообменной смолы.

В данной статье рассмотрен метод удаления фторидов при помощи фторид-селективной ионообменной смолы.

*Адрес для корреспонденции: stefan.neumann@lanxess.com
sergey.shilov@lanxess.com
(Сергей Шилов, ООО LANXESS)

Результаты и их обсуждение

Принцип процесса

Ионообменная смола для селективного удаления фторидов представляет собой хелатную смолу, насыщенную ионами алюминия. Функциональной группой смолы является группа аминометилфосфоновой кислоты **(АМФК)**. Группа фосфоновой кислоты обладает высокой способностью к связыванию алюминия. Значительное сродство объясняется слабой растворимостью фосфата алюминия в воде. Смола АМФК была сочтена наиболее подходящей для данного применения, поскольку она прочно связывает алюминий, предупреждая его потери во время процесса. Теоретическая структура функциональной группы АМФК, насыщенной хлоридом алюминия, представлена на *рис. 1*.

Важно, что ион алюминия соединен двумя связями с группой АМФК, а третья связь атома алюминия соединяет его с одним ионом хлора. При контакте с фторид-

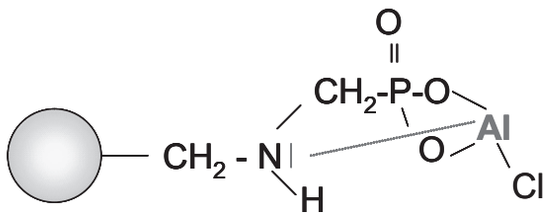


Рис. 1. Функциональная группа смолы АМФК Lewatit MonoPlus® TP 260 после насыщения хлоридом алюминия.

содержащими растворами хлорид-ион заменяется на фторид-ион. Прочие ионы, такие как сульфат или нитрат, не взаимодействуют с ионом алюминия, т.к. их сродство к алюминию очень мало (о чем свидетельствует высокая растворимость сульфата и нитрата алюминия в воде).

Один литр Lewatit MonoPlus® TP260 может быть насыщен примерно 1,1 моль алюминия. Поскольку каждый ион алюминия связывает один ион фтора, максимальная поглощающая способность (общая емкость) по фторид-ионам составляет примерно 21 г/л. Обычно динамическая емкость в рабочих условиях гораздо ниже этого значения.

При истощении смолы возможна ее регенерация раствором хлорида алюминия (раствор $AlCl_3$ или $AlCl_3*6H_2O$). Al^{3+} образует несколько комплексов с фторид-ионом в растворе, например, $[AlF]^{2+}$, $[AlF_2]^+$, $[AlF(OH)]^+$, $[AlF_4]^-$ и др. Эта реакция конкурирует со связыванием фторида с функциональной группой смолы. Благодаря закону действия масс происходит смещение равновесия и фторид-ион удаляется из смолы и заменяется хлорид-ионом, поэтому после обработки раствором $AlCl_3$ смола по-прежнему является насыщенной алюминием, связанным с одним ионом хлора.

Ключевые слова:
удаление фторидов, селективные ионообменные смолы, очистка сточных вод, очистка питьевой воды

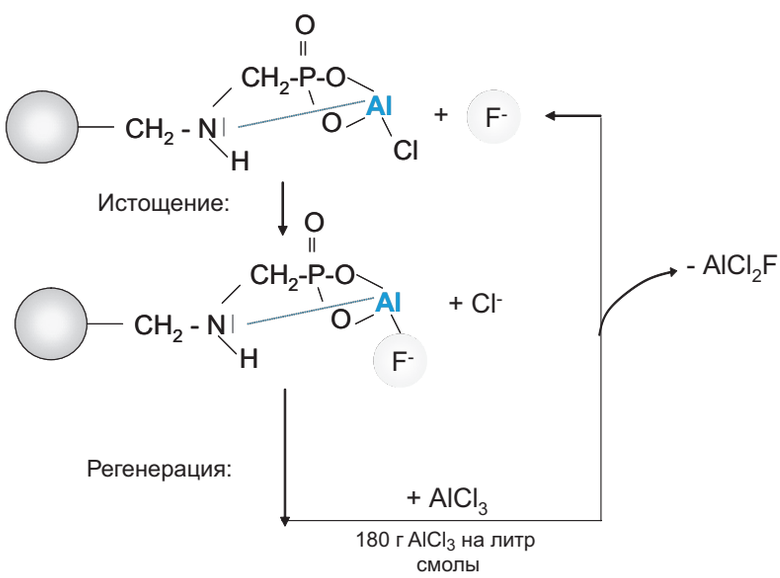


Рис. 2. Схема реакции селективного удаления фторид-ионов при помощи смолы Lewatit MonoPlus® TP 260, насыщенной алюминием.

После этого отработанный регенерирующий раствор, содержащий соли алюминия и фторид-ионы, можно очистить методом осаждения. Обычно это осуществляется путем добавления известкового молока в подкисленную сточную воду - алюминий выпадет в осадок в виде гидроксида алюминия, тогда как фторид-ион образует CaF_2 и $Al(OH)_2F$. Осажденные твердые частицы могут быть отфильтрованы и направлены на захоронение.

Если ионообменная смола используется в фильтре тонкой очистки, расположенном после установки осаждения известью, отработанный регенерирующий раствор можно возвращать в эту установку, устраняя, таким образом, необходимость в дополнительном устройстве для очистки отработанного регенерирующего раствора. При этом избыток алюминия, поступающий из ионообменного фильтра, может способствовать повышению эффективности установки осаждения и снизить концентрацию химических реагентов, используемых в данной установке.

Полный рабочий цикл схематически изображен на *рис. 2*. Принцип установки осаждения с ионообменником, следующим за ней в качестве фильтра тонкой очистки, показан на *рис. 3*.

Целевое исследование: техническое оборудование/принцип установки/эффективность

Установка, содержащая смолу Lewatit MonoPlus® TP 260, была смонтирована на крупнейшем химическом предприятии в штате Гуджарат, Индия. Она обеспечивает надежную очистку потока сточных вод со всего производства уже более года без потери эффективности. Установка стабильно поддерживает содержание фторидов в очищаемом потоке на уровне менее 1 мг/л. Фотография установки представлена на рис. 4.

Концепция работы установки включает первоначальное осаждение фторид-ионов хлоридом кальция с последующей филь-

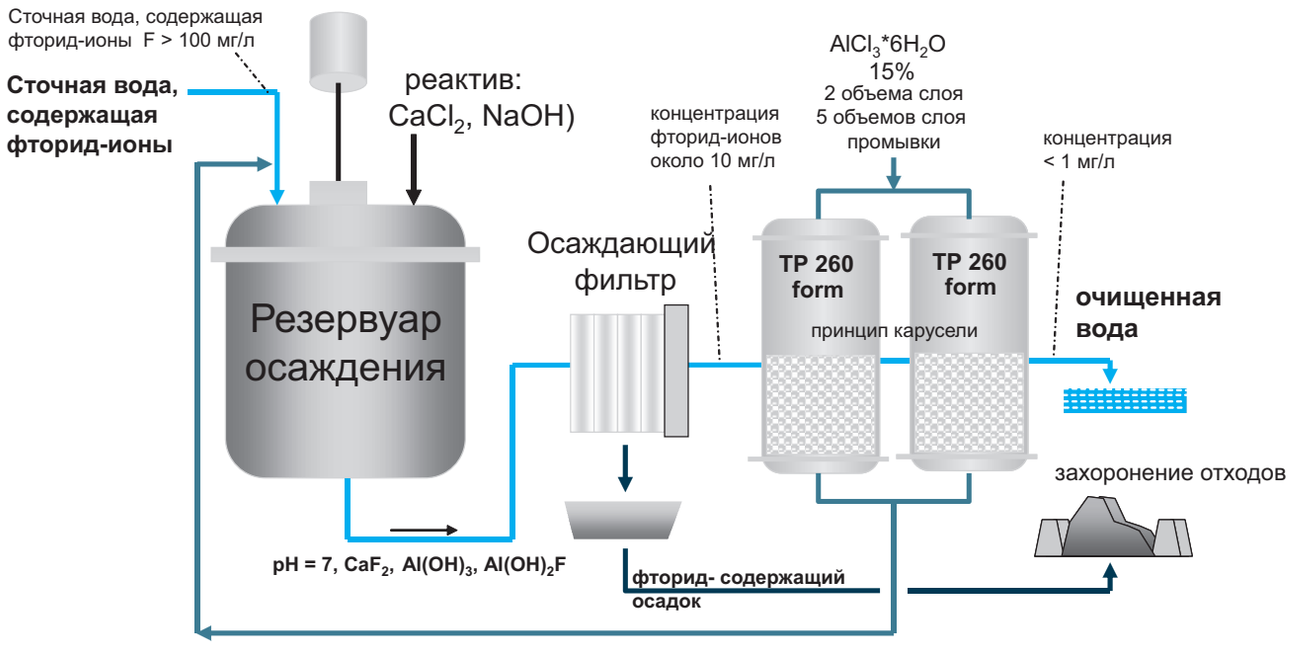


Рис. 3. Принцип использования фторид-селективной смолы в качестве фильтра тонкой очистки, расположенного после установки осаждения CaF_2.

трацией. Фильтрат проходит дополнительную очистку на ионообменнике. Скорость потока составляет примерно 1,5 м³/ч. Процесс осаждения $CaCl_2$ снижает концентрацию фторида примерно со 100 мг/л до 8–18 мг/л.

Исходная концентрация фторид-ионов 9 мг/л; исходное значение pH 5,8; удельная скорость потока 5 уд. об./ч; общее солесодержание (TDS) высокое из-за противоточного осаждения, но точно не определено.

Данная установка имеет в своем составе один ионообменный фильтр, содержащий 300 л смолы. Характерная кривая фильтрации изображена на *рис. 5*. По кривой видно, что содержание фторид-ионов начинает превышать 1 мг/л после пропускания 286 удельных объемов раствора, что соответствует 57 ч эксплуатации. Так, при концентрации фторид-ионов на входе 9 мг/л динамическая емкость фильтра составляет около 2,6 г адсорбированных фторид-ионов на 1 л смолы.

При превышении допустимой концентрации фторид-ионов фильтр регенерируют путем пропускания через слой смолы 3 удельных объемов 5,5 % раствора $AlCl_3$ со скоростью 5 уд. об./ч. Затем следует 10-минутная противоточная промывка при линейной скорости в 10 м/ч и окончательная промывка 2,5 удельными объемами чистой воды

Рис. 4. Фторид-селективный ионообменник, действующий на крупнейшем химическом заводе в штате Гуджарат, Индия.

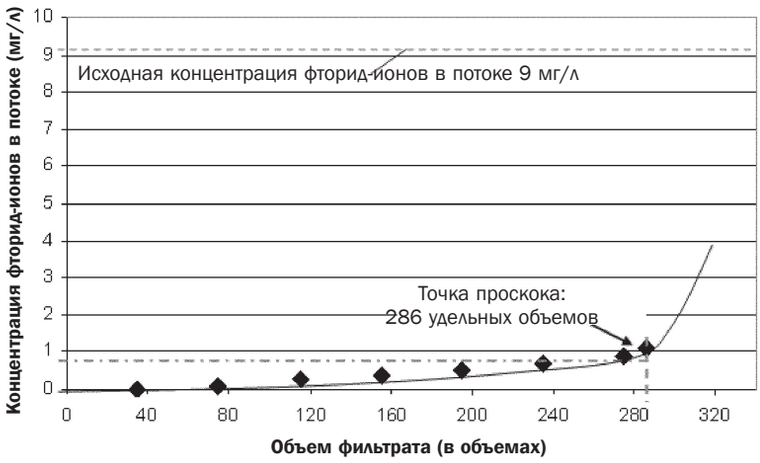


Рис. 5. Кривая фильтрации, составленная по данным, полученным на установке в Гуджарате.

при скорости 5 уд. об./ч. Стоки с ионообменного фильтра (включающие отработанный регенерирующий раствор, воду после противоточной и окончательной промывки) сливают в резервуар конической формы, оборудованный перемешивающим устройством, устройствами контроля pH и дозирования $CaCl_2$, H_2SO_4 и NaOH. Фторид-ионы и алюминий образуют осадок, и взвешенные частицы оседают. Затем осадок загустевает и окончательно высушивается в фильтр-прессе.

Использование данной установки обеспечивает следующие преимущества:

а) безопасное соблюдение норм ПДК для сточных вод, установленных соответствующими контролирующими организациями;

б) эффект синергизма с установкой противоточного осаждения - отсутствуют дополнительные сточные воды, поскольку использованный регенерирующий раствор из ионообменника проходит очистку на месте эксплуатации;

в) регенерируемый ионообменный материал может использоваться в течение нескольких лет.

Результаты лабораторных испытаний метода ионообменной очистки от фторид-ионов

При разработке технологии селективной очистки от фторид-ионов были проведены дополнительные лабораторные испытания. В результате получены интересные данные, в частности, сведения о зависимости рабочей емкости от концентрации фторид-ионов, уровня pH и общего солесодержания в исходном растворе.

На *рис. 6* представлены динамические емкости как функции концентрации фторид-иона в исходном растворе для двух разных фоновых значений солесодержания. Как правило, динамическая емкость возрастает при увеличении концентрации фторид-ионов в исходном раствора, что является естественным для процессов сорбции. Далее было обнаружено, что динамические емкости выше в случае повышенного фонового солесодержания в исходном растворе. Это весьма неожиданный результат, т.к. обычно динамическая емкость снижается с увеличением концентрации конкурирующих ионов.

Мы объясняем это тем, что повышенный уровень солесодержания в растворе увеличивает долю ионов алюминия (*рис. 1*), имеющих одну связь с растворенным ионом и таким образом обеспечивающих возможность его обмена на фторид-ион (*рис. 2*). Если же солевой фон ниже, то ион алюминия в комплексе больше стремится к координации с функциональными группами смолы всеми тремя связями. В таком случае алюминий менее склонен к сорбции фторид-иона.

Рис. 7 демонстрирует влияние pH на динамическую емкость, измеренную при низком фоновом солесодержании. При этом было обнаружено, что динамическая емкость достигает наивысшей отметки в слабокислых средах (pH 4) и снижается при-

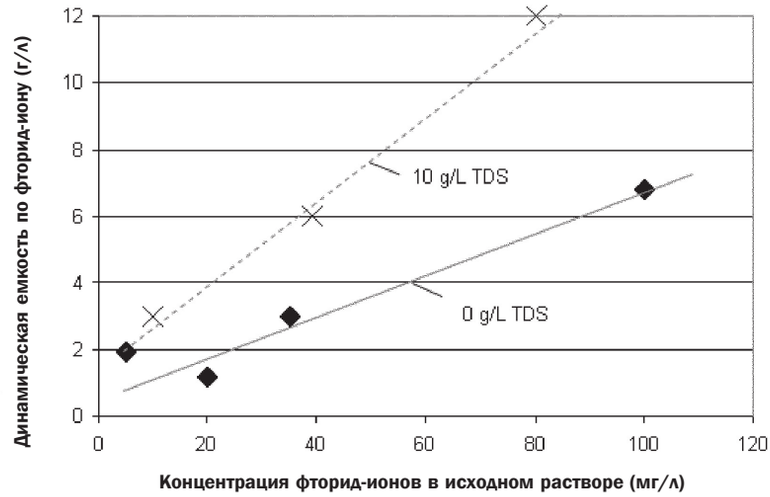


Рис. 6. Влияние исходной концентрации на динамические емкости для двух различных условий эксплуатации: при общей концентрации растворенных твердых веществ (TDS) 10 г/л и в деминерализованной воде (концентрация TDS 0 г/л). Скорость 10 уд. об./ч, уровень допирования Al^{3+} 1,3 моль/л смолы Lewatit MonoPlus® TP 260, исходное значение pH 3,6; смесь солей для фона TDS содержит 50 % NaCl и 50 % Na_2SO_4.

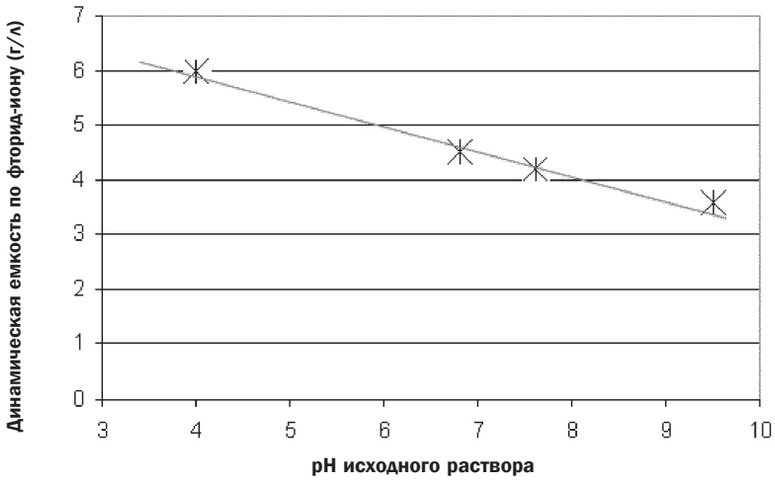


Рис. 7. Влияние pH на динамические емкости по фторид-иону. Скорость фильтрации 10 уд. об./ч, допирование Al^{3+} 1,2 моль/л смолы Lewatit MonoPlus® TP 260, исходная концентрация фторид-ионов 127 мг/л, деминерализованная вода.

мерно на 50 % в слабощелочных средах (pH 10). Следовательно, можно сделать вывод о том, что благоприятным условием для процесса является слабокислая или нейтральная среда.

Заключение

Поскольку опыт эксплуатации вышеупомянутой установки оказался очень успешным, другие предприятия также инвестируют средства в очистку сточных воды при помощи ионообменных смол. В ближайшем будущем в Индии будут запущены новые проекты с использованием данного процесса. Целью дальнейших разработок является сокращение расхода алюминия при регенерации. Будучи экономически привлекательным, данный способ обеспечит также сокращение эксплуатационных затрат.

В настоящее время проводится экспериментальная работа по адаптации данного процесса для очистки питьевой воды. Так как смола Lewatit MonoPlus® TP 207 одобрена для очистки питьевой воды, она используется вместо Lewatit MonoPlus® TP 260. Способ применения и характеристики смолы Lewatit MonoPlus® TP 207 аналогичны, поэтому мы уверены в перспективности ее использования. Проблема исходной утечки алюминия из вновь регенерированной колонки может быть успешно решена при помощи фильтра тонкой очистки, расположенного за фильтрами селективной очистки от фторид-ионов.

В течение более 60 лет промышленного производства и постоянного технического усовершенствования ионообменные смолы марки Lewatit® зарекомендовали себя в качестве эффективных высокотехнологичных продуктов, которые можно использовать для решения сложных задач. Будучи надежными и легкими в применении, они с успехом используются во многих высокотехнологичных прикладных процессах. Более 400 известных процессов в разных областях свидетельствуют о том, что эти материалы могут гораздо больше, чем просто обессоливать или умягчать воду.

K. Oke, St. Neumann, B. Adams

SOLVENT TREATMENT OF WASTE AND DRINKING WATER FROM FLUORIDES USING CHELATE ION-EXCHANGE RESINS ALUMINUM-DOPED

It was shown that it is possible to increase fluoride concentration to less than 1 mg/L in water using a new regenerable chelate ion-exchange resin aluminum-doped. The study demonstrates practical aspects of the resin application and experimental data proves important characteristics of process technological scheme.

Key words: cleaning from fluorides, selective ion exchange resins, sewage treatment, drinking water treatment

Хромато-масс-спектрометрическое ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРОВ о-фталевой КИСЛОТЫ в бутилированной воде с ДИСПЕРСИОННЫМ микроэкстракционным КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Показано, что микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента является эффективным методом концентрирования эфиров *о*-фталевой кислоты. Использование капиллярного сбора экстракта решает проблему отбора «легкого» экстракта и устраняет его потери, связанные с испарением. Микроэкстракция с ультразвуковым диспергированием экстрагента позволила достигнуть пределов обнаружения эфиров *о*-фталевой кислоты 10^{-5}–10^{-6} мг/л, не уступающих лучшим мировым результатам. Впервые показано присутствие *о*-фталатов в отечественной бутилированной воде.

В.А. Крылов*, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук

Введение

Эфиры *о*-фталевой кислоты (фталаты) являются весьма токсичными соединениями. Для воды хозяйственно-питьевого назначения величины ПДК по *о*-фталатам составляют 3–0,008 мг/л [1], поэтому для определения этих соединений необходимо использовать высокочувствительные методы с предварительным концентрированием. Распространенным методом концентрирования является жидкостно-жидкостная экстракция. Традиционная жидкостно-жидкостная экстракция (макроэкстракция) имеет ряд существенных недостатков: использование больших объёмов дорогостоящих растворителей, трудности автоматизации. Серьёзной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объёмы которых могут достигать десятков–сотен мл. Эффективность концентрирования примесей традиционной жидкостно-жидкостной макроэкстракцией во многих случаях недостаточна.

Эффективность жидкостно-жидкостной экстракции характеризуется такими параметрами как степень извлечения α и коэффициент концентрирования *K*. Степень извлечения α представляет собой отношение абсолютного количества примеси m_o в экстракте к абсолютному количеству примеси $m_в$ в исходном водном растворе:

$$\alpha = \frac{m_o}{m_в} \quad (1)$$

Коэффициент концентрирования — это отношение концентрации примеси C_o в экстракте к концентрации примеси $C_в$ в исходном водном растворе:

$$K = \frac{C_o}{C_в} \quad (2)$$

В классической макроэкстракции стремятся к полноте извлечения аналита. Это возможно при соизмеримых объемах воды $V_в$ и экстрагента V_o. Заметного увеличения концентрации аналита при этом не происходит.

В последние годы создан метод жидкостно-жидкостной микроэкстракции (**МЭ**), основанный на использовании микрообъемов экстрагентов, не превышающих 50–100 мкл [2, 3]. Объем экстрагента на 1,5–3 порядка меньше объема анализируемой воды, что, как видно из соотношения (3), ведет к резкому увеличению коэффициента концентрирования *K* и приближению его к коэффициенту распределения *D*.

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{D} + \frac{V_o}{V_в} \quad (3)$$

Связь степени извлечения с коэффициентом концентрирования имеет вид:

$$\alpha = K \cdot V_в / V_o \quad (4)$$

На *рис. 1* представлена зависимость α и *K* от соотношения объемов водной фазы и экс-

*Адрес для корреспонденции: k658995@mail.ru

трагента *Vв/Vo* для различных значений коэффициента распределения. Зависимость α от *Vв/Vo* обозначена пунктирной линией, а *K* от *Vв/Vo* — сплошной.

Из *рис. 1* видно, что при реальных соотношениях *Vв /Vo* 500–1000 для достаточно больших коэффициентов распределения 100–1000, степень извлечения не превышает 0,2–0,6. При этом достигаются значительные коэффициенты концентрирования — на уровне 100–500. Коэффициент концентрирования, таким образом, является более информативной характеристикой эффективности концентрирования, чем степень извлечения. Следует отметить, что объемы экстрактов 1–100 мкл близки к максимальным объемам вводимых проб в методах газовой и жидкостной хроматографии, поэтому микроэкстракционное концентрирование органично сочетается с ними.

Разработано несколько разновидностей микроэкстракционного метода. Первоначально использовалась капельная МЭ [4]. Примеси концентрировались в капле экстрагента объемом 1–2 мкл, находившейся на кончике иглы микрошприца, погруженной в воду. Особенностью капельной МЭ является неустойчивость капли на кончике иглы. Для повышения стабильности процесса микроконцентрирования предложена мембранная МЭ. Микрообъем экстрагента помещался в пористый капилляр из полипропилена. Объем экстрагента достигал 50 мкл. Оба метода МЭ имеют существенный недостаток, связанный с небольшой площадью контакта экстрагента и воды. Это приводит к неравновесным коэффициентам концентрирования или к весьма продолжительному эксперименту, достигающему 12 ч [5]. Прорыв в МЭ произошел в 2006 г., когда было предложено проводить концентрирование с диспергированием экстрагента [6]. В основе концентрирования лежит получение эмульсии экстрагента в фазе анализируемого раствора с образованием частиц субмикронного размера. Это резко увеличивает поверхность массообмена, равновесие в системе устанавливается не более чем за 1 мин [7]. Недостатком предложенного метода является то, что экстрагент вводят в водную фазу с помощью третьего компонента — диспергента, который хорошо растворяется в экстрагенте и воде. Присутствие в системе третьего компонента — диспергента может увеличивать растворимость примесей в водной фазе и, следовательно, уменьшать коэффициент концентрирования примесей. Возникают также проблемы, связанные с чистотой диспергента. В дальнейшем для диспергирования экстрагента применили ультразвуковое излучение [8]. Это позволило отказаться от вещества-диспергента. С этого момента ультразвуковой метод диспергирования стал активно развиваться, в первую очередь, за рубежом. В России еще нет опубликованных данных о диспергировании ультразвуком. Первая работа, посвященная микроэкстракционному концентрированию с диспергированием ультразвуком, представлена творческим коллективом авторов настоящей статьи.

В данной работе для концентрирования эфиров *о*-фталевой кислоты исследован метод МЭ с диспергированием «легкого» экстрагента при помощи ультразвукового воздействия и капиллярным сбором экстракта, проведено сравнение этого метода с дисперсионной МЭ, использующей вещество-диспергент.

В.В. Волкова, аспирант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
П.В. Мосягин, кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии химическогофакультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
К.В. Кирьянов, доктор химических наук, профессор кафедры химии твёрдого тела химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

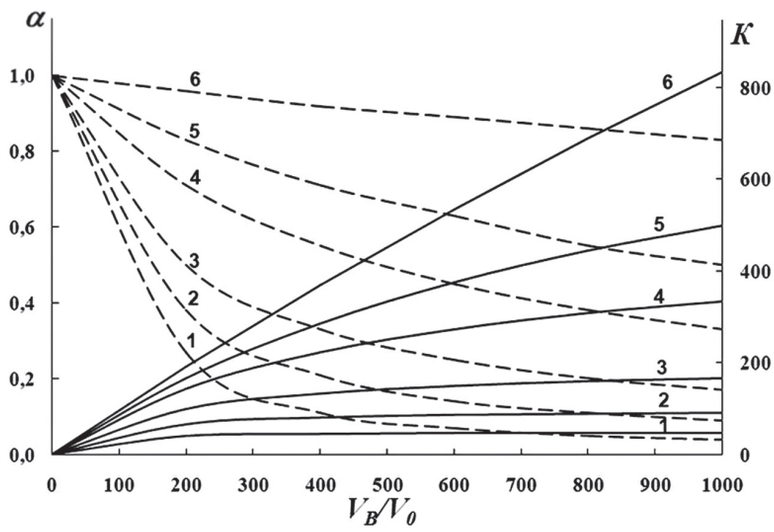


Рис. 1. Связь коэффициентов концентрирования *K* и извлечения **α** с соотношением объемов воды и экстрагента *Vв/Vo*. 1 — *D* = 50; 2 — *D* = 100; 3 — *D* = 200; 4 — *D* = 500; 5 — *D* = 1000; 6 — *D* = 5000.

Материалы и методы исследования

Реактивы. Для исследований использовали диметилфталат (**ДМФ**) ч. (ГОСТ 9657-61), диэтилфталат (**ДЭФ**) ч. (ТУ 6-09-3663-74), дибутилфталат (**ДБФ**) ч. (ГОСТ 2102-78), бис-(2-этилгексил)фталат (**ДЭГФ**) ч. (ГОСТ 8728-88), динонилфталат (**ДНФ**) ч. д. а. (ТУ 6-09-2800-75). В качестве экстрагента применяли *н*-октан х. ч. (МРТУ 6-09-3748-74), очищенный релеевской дистилляцией [9]. *н*-Октан удовлетворяет требованиям, предъявляемым к экстрагентам для МЭ. Он малорастворим в воде и имеет невысокую летучесть. Кроме того, *н*-октан не вызывает затрудне-

ний при газохроматографическом определении фталатов. Объем экстрагента составлял 10 мкл.

Небольшой объем экстрагента не позволял проводить многократный отбор образовавшегося экстракта. Увеличение объема приводило к уменьшению коэффициентов концентрирования примесей из воды.

В качестве высаливающей добавки использовали хлорид натрия (ГОСТ 4233-77). Водные растворы с заданной концентрацией каждого фталата $3 \cdot 10^{-8}$–10^{-5}% (масс.) готовили на основе бидистиллированной воды методом последовательного разбавления. Точность приготовления растворов контролировали взвешиванием на электронных весах Shimadzu AUX220 первого класса точности. Так как фталаты труднорастворимы в воде, растворы готовили с использованием этилового спирта о.с.ч. 20-5, очищенного ректификацией [10].

Для проведения МЭ с диспергированием третьим компонентом в качестве вещества-диспергента использовали тот же этиловый спирт.

МЭ с диспергированием ультразвуком.

Концентрирование проводили в центрифужной пробирке, к верхней части которой был припаян калиброванный капилляр диаметром 1,40±0,05 мм. Капилляр предназначен для сбора микроэкстракта и впервые применен в работах [11, 12]. Схема проведения концентрирования представлена на *рис. 2*. В центрифужную пробирку помещали 3 мл анализируемого водного раствора. Микрошприцем Hamilton 701N вносили в нее 10 мкл экстрагента — *н*-октана, одновременно воздействуя на водный раствор ультразвуковым излучением (*рис.2, а*). Облучение проводили в ультразвуковой ванне модели GY 3560. Частота ультразвуковых колебаний составляла 42 кГц, мощность излучения — 60 Вт. Частота 42 кГц согласно [13] входит в интервал частот, наиболее подходящих для проведения эмульгирования, при этой частоте не происходят химические превращения примесей и экстрагента, нежелательные для МЭ. В результате образовывалась эмульсия органического экстрагента в водном растворе (*рис.2, б*). Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу осуществляли центрифугированием. Для этого использовали центрифугу ЦЛН-2 (МРТУ 42-1742-63 N2509). С целью предотвращения испарения экстрагента капилляр центрифужной пробирки закупоривали трубчатой полиэтиленовой заглушкой. После центрифугирования экстракт скапливался в капилляре в виде столбика жидкости (*рис.2, в*), из которого микрошприцем отбирали аликвоту экстракта объемом 1 мкл (*рис.2, г*) и вводили ее в хроматограф. Температура, при которой проводили концентрирование, составляла 25±1 °С.

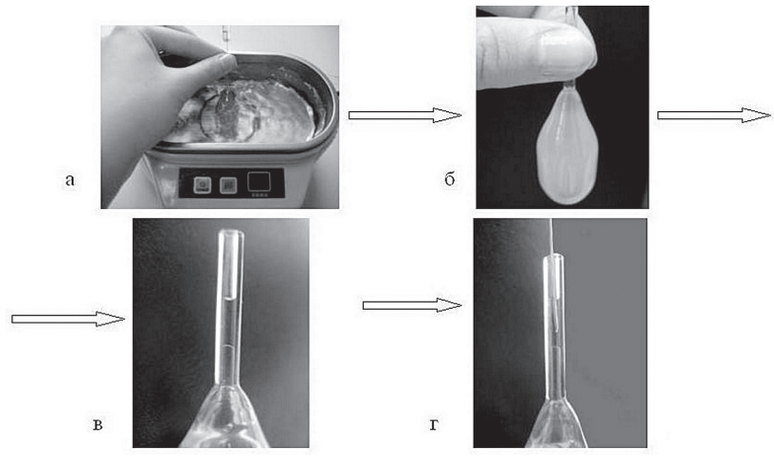


Рис. 2. Схема проведения концентрирования с ультразвуковым диспергированием экстрагента.

Для расчета коэффициента концентрирования примесей по формуле (2) проводили анализ экстракта при соотношении объемов воды и экстрагента 1:1. В этом случае воду и экстрагент помещали в стеклянный бюкс объемом 5 мл.

МЭ с диспергированием третьим компонентом.

В центрифужную пробирку вводили 3 мл исследуемого раствора, затем 0,25 мл этанола, содержащего 10 мкл экстрагента. Образовавшуюся эмульсию центрифугировали в течение 3 мин при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Центрифугирование эмульсии приводило к выделению экстракта в верхней части пробирки в калиброванном капилляре. 1 мкл пробы концентрата отбирали микрошприцем и вводили в испаритель хромато-масс-спектрометра.

Анализ экстрактов. Определение примесей проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Focus DSQ II с квадрупольным масс-анализатором, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Детектирование проводили в режиме селективного ионного сканирования по линиям масс-спектра, которые характеризовались максимальным соотношением сигнал/шум. Сканируемые ионы: m/z 163 — для ДМФ, m/z 149 — ДЭФ, ДБФ, ДЭГФ и ДНФ. Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку RESTEK 800-356-1688 с химически привитой неподвижной фазой RTx-5 (30 м·0,25 мм·0,1 мкм). В качестве газа-носителя применяли гелий марки 60 (ТУ 0271-011-45905715-02). Газохроматографическое разделение осуществляли в режиме програм-

мирования температуры: начальную температуру 50 °С поддерживали в течение 1 мин, далее температуру колонки увеличивали со скоростью 40 °С/мин до T = 120 °С, затем со скоростью 10 °С/мин до 280 °С, эту температуру поддерживали в течение 10 мин. Температура испарителя составляла 170 °С, интерфейса хроматограф – масс-спектрометр – 300 °С. Поток газа-носителя через колонку составлял 1 мл/мин. Деление потока в первую минуту после дозирования не проводилось, а в дальнейшем составляло 1:10. Во время выхода основного компонента — *н*-октана, питание катода отключали для предотвращения выхода его из строя. Количественное определение примесей в экстракте проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили при помощи образцов сравнения, которые готовили на основе *н*-октана в ампулах из кварцевого стекла с притертыми пробками. Диапазон концентраций растворов сравнения: $1 \cdot 10^{-8}$–$1 \cdot 10^{-3}$% масс. Массу веществ контролировали с погрешностью 0,0001 г.

Ключевые слова: микроэкстракционное концентрирование, ультразвуковое диспергирование, капиллярный сбор микроэкстракта, пределы обнаружения

Результаты и их обсуждение

Чистота экстрагента.

На *рис. 3 и 4* приведены хроматограммы *н*-октана до и после очистки релеевской дистилляцией.

Как видно из хроматограмм, в исходном *н*-октане обнаружены ДБФ и ДЭГФ. В *табл. 1* приведено содержание *о*-фталатов в исходном *н*-октане и после очистки релеевской дистилляцией. После очистки *о*-фталаты не обнаружены.

Время облучения ультразвуком.

Исследовали влияние времени облучения системы ультразвуком на концентрирование в интервале от 10 с до 8 мин. Зависимость коэффициента концентрирования от времени облучения представлена на рис. 5.

Видно, что с увеличением времени облучения коэффициенты концентрирования *о*-фталатов возрастали, достигая к 3–4 мин некоторого предельного равновесного значения. Полученные результаты согласуются с литературными данными, приведенными в работах

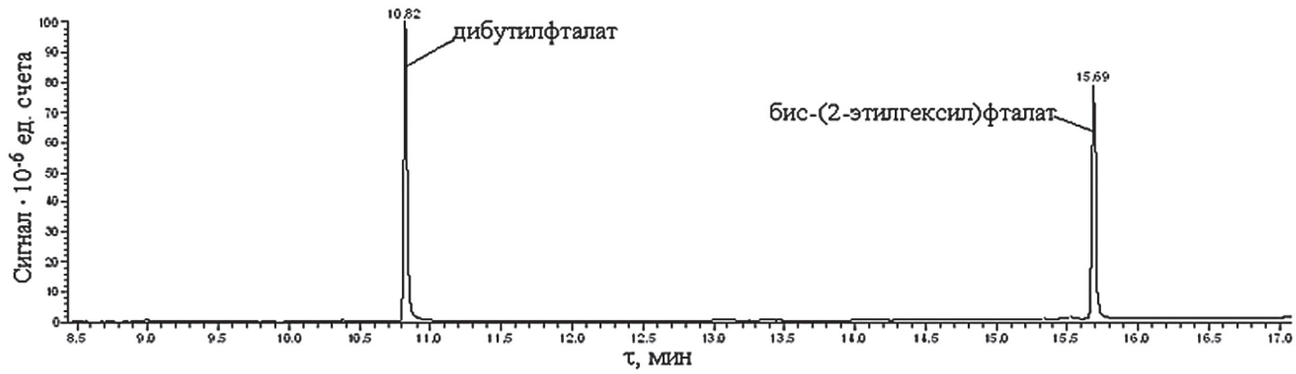


Рис. 3. Хроматограмма исходного *н*-октана.

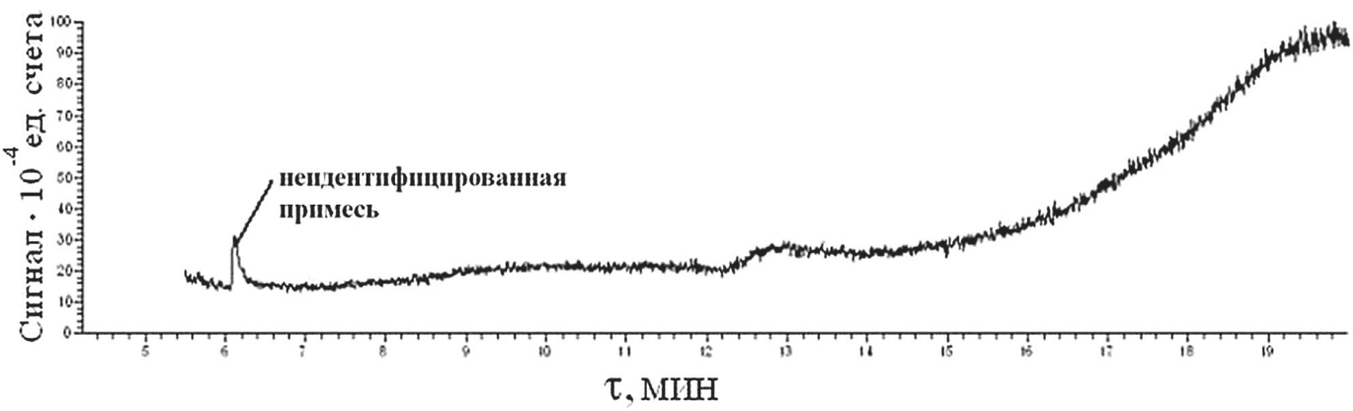


Рис. 4. Хроматограмма *н*-октана после однократной релеевской дистилляции со скоростью испарения $6 \cdot 10^{-4}$ г·см$^{-2}$·сек$^{-1}$.

по определению *о*-фталатов в бутилированной воде [14] и концентрированию 2,4,6-трихлоранизола из воды [15]. Как отмечено выше, при диспергировании третьим компонентом равновесие устанавливается не более чем за 1 мин. Различие, скорее всего, связано с тем, что образование частиц эмульсии при диспергировании ультразвуком идет путем дробления крупных частиц экстрагента на мелкие, а в случае диспергирующего агента — путем укрупнения частиц молекулярных размеров до субмикронных. Эффективная поверхность массообмена в последнем случае больше, а время достижения равновесия — меньше.

Скорость центрифугирования.

Исследовали влияние скорости вращения ротора центрифуги на процесс концентрирования в интервале 3000–9000 об/мин. Изучение показало, что при скоростях вращения более 6000 об/мин происходит растрескивание центрифужных пробирок и частое отламывание тонкого стеклянного капилляра. По этой причине в качестве оптимальной была выбрана скорость вращения 6000 об/мин.

Время центрифугирования.

Время центрифугирования варьировали от 1 до 10 мин. За 1–2 мин ротор центрифуги не успевал набрать необходимое число оборотов, из-за чего в капилляре выделялось около 50% полученного экстракта, а раствор сохранял опалесценцию. При времени центрифугирования более 3 мин не происходило статистически значимого изменения объема выделяющегося экстракта, поэтому время 3 мин было выбрано как оптимальное.

Влияние солесодержания в образцах.

Влияние солесодержания на коэффициент концентрирования исследовали с использованием водопроводной и бутилированной питьевой воды, а также искусственных смесей, приготовленных на основе бидистиллированной воды.

Как видно из *рис. 6*, при содержании солей в водном образце на уровне 1% (масс.) и менее изменение коэффициентов концентрирования статистически незначимо. Начиная с концентрации NaCl в водном образце 1% (масс.) и более, происходит снижение коэффициентов концентрирования по всем эфирам *о*-фталевой кислоты. Вероятно, уменьшение эффективности концентрирования связано с тем, что добавление солевой примеси приводит к образованию в растворе малоподвижных гидратированных ионов, которые снижают скорость диффузии определяемых примесей в органический экстрагент. Подобные результаты получены авторами других работ [16, 17].

Таблица 1

Содержание эфиров *о*-фталевой кислоты в *н*-октане до и после очистки (n = 3, P = 0.95)

н-Октан	Содержание эфира *о*-фталевой кислоты, мг/л				
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ
Исходный	$<2\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$(8\pm4)\cdot10^{-3}$	$(7\pm3)\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-3}$
После очистки	$<2\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$<4\cdot10^{-3}$	$<4\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-3}$

В дальнейших исследованиях от высаливающей добавки отказались.

Материальный баланс экстрагента в экстракционной системе.

Проведен контроль возможных потерь экстрагента за счет его растворения в воде и испарения. Для этого при помощи штангенциркуля измеряли высоту столбика экстракта в капилляре после центрифугирования и рас-

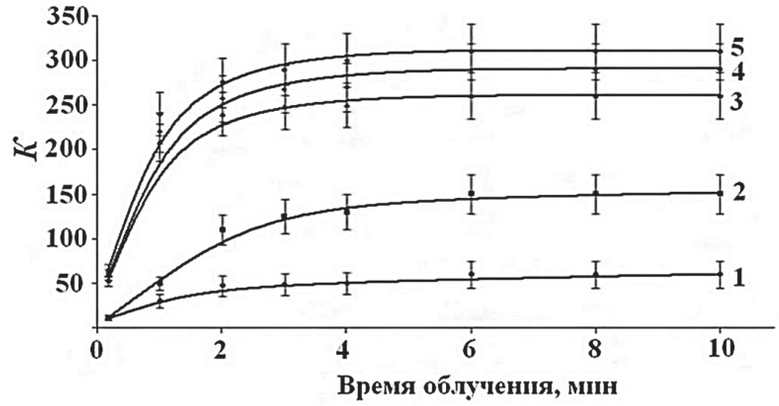


Рис. 5. График зависимости коэффициентов концентрирования эфиров *о*-фталевой кислоты из воды от времени ультразвукового облучения: 1 — ДМФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДБФ; 4 — ДЭГФ; 5 — ДНФ.

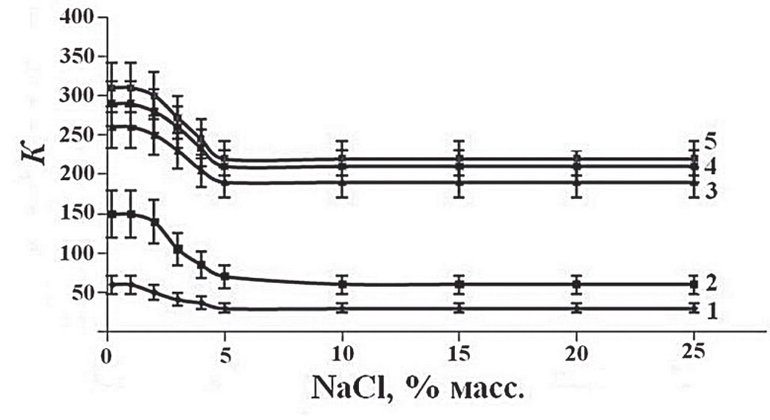


Рис. 6. Зависимости коэффициентов концентрирования эфиров *о*-фталевой кислоты от содержания солевой добавки: 1 — ДМФ; 2 — ДЭФ; 3 — ДБФ; 4 — ДЭГФ; 5 — ДНФ.

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования и пределы обнаружения примесей для различных методов диспергирования

Примесь	*K*		*Смин* ***(1:1)***, мг/л	*Смин, дисп*, мг/л		ПДК, мг/л
	Ультразвук	Диспергент-этанол		Ультразвук	Диспергент-этанол	
ДМФ	60±5	40±5	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-1}$ [1] $5 \cdot 10^{-1}$ [19]
ДЭФ	150±15	70±5	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	3 [1]
ДБФ	260±20	150±15	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-1}$ [1]
ДЭГФ	290±30	220±20	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$ [1] $6 \cdot 10^{-3}$ [20]
ДНФ	310±30	240±20	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	не установлено

считывали объем выделившегося экстракта. Высота столбика экстракта составила величину 6,35±0,05 мм. Это соответствует объему экстракта 9,8±1,4 мкл. Исходное количество экстрагента, введенного в центрифужную пробирку, составляло 10±0,1 мкл. Эти результаты свидетельствуют о статистической незначимости потерь экстрагента за счет его растворения и испарения в ходе МЭ. Выводы эксперимента согласуются с малой растворимостью *н*-октана в воде (0,66 мг/л) [18] и его невысокой летучестью ($T_{кип}$ = 125,7 °С).

Аналитические характеристики методики.

Полученные коэффициенты концентрирования примесей и пределы обнаружения представлены в *табл. 2*. Предел обнаружения для макроэкстракции (*Смин* ***(1:1)***) находили по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта. Стандартное отклонение определялось анализом очищенного *н*-октана, контактировавшего с бидистиллированной водой, по площади, ограничивающей уровень флуктуаций сигнала детектора, относящегося ко времени выхода определяемой примеси. Предел обнаружения для МЭ *Смин, дисп* находили с учетом коэффициента концентрирования:

$$Смин, дисп = Смин\ (1:1)/K \quad (5)$$

Достигнутые коэффициенты концентрирования, пределы обнаружения *Смин, дисп* и ПДК примесей представлены в *табл. 2*.

Согласно *табл. 2* диспергирование ультразвуком более эффективно, чем с помощью вещества-диспергента. Достигнутые коэффициенты концентрирования в 1.3–2 раза выше, а пределы обнаружения в 1,3–2 раза ниже. Это подтверждает предположение о том, что органическое вещество-диспергент увеличивает растворимость примесей в воде, из-за чего они хуже переходят в экстракт.

Эффективность еще одного распространенного метода концентрирования — динамической капельной МЭ также ниже, чем у МЭ с ультразвуковым диспергированием. Для ДМФ, ДЭФ и ДБФ получены относительно невысокие коэффициенты концентрирования — 28, 59 и 95, соответственно [21]. Капельная МЭ характеризуется длительным временем установления равновесия и меньшей скоростью массообмена.

Как видно из *табл. 2*, достигнутые пределы обнаружения на несколько порядков ниже ПДК. Это делает возможным установление источников загрязнения и прогнозирование развития экологической ситуации задолго до критической.

Анализ образцов воды.

Результаты анализа представлены в *табл. 3*.

Из *табл. 3* следует, что эфиры *о*-фталевой кислоты не были обнаружены только в водопроводной, бидистиллированной и в бутилированной воде «Святой источник», «VALON» (Германия) и «Re:newal premium spring water» (США). В других исследованных образцах бутилированной воды содержание ДЭГФ и ДБФ обнаружено на уровне 0,00002–0,002 мг/л. В зарубежных работах также приводятся данные о присутствии *о*-фталатов в бутилированной воде. Возможным источником поступления эфиров *о*-фталевой кислоты в бутилированную воду могут быть пластифицированные прокладки для крышек. Это подтверждают патентные документы [23, 24], согласно которым вставки для крышек изготавливаются из полимеров: ПВХ, ПВА, полистирола, поликарбоната, полиэфиров и т. д., пластифицированных эфирами *о*-фталевой кислоты. Например, ПВХ-материал для вставок содержит 35% ДЭГФ. Наши исследования с использованием тетрахлорметана в качестве экстрагента для извлечения *о*-фталатов из полимерных уплотнений кры-

Таблица 3

Результаты анализа воды, (n = 3, P = 0.95)

Водный образец	Содержание примеси, мг/л·10³					Ссылка
	ДМФ	ДЭФ	ДБФ	ДЭГФ	ДНФ	
Водопроводная	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	Данная работа
Бидистиллят	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
*«Святой источник»	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
*«Я»	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	0.08±0.02	2.1±0.5	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
*«Шишкин лес»	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	0.40±0.09	1.8±0.4	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
«Архыз»	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	0.10±0.02	1.5± 0.3	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
*«VALON» (Германия)	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
*«Re:newal premium spring water» (США)	$<3\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-2}$	$<6\cdot10^{-3}$	–//–
*минеральная	$<1\cdot10^{-2}$	$(5-12)\cdot10^{-2}$	$(8-51)\cdot10^{-2}$	$(36-65)\cdot10^{-2}$	определение не проводилось	[22]
*питьевая	определение не проводилось	определение не проводилось	11.3	определение не проводилось	9.1	[14]

Примечание: * — бутилированная негазированная вода

шек бутылок также показали, что в их состав входит не менее 20% ДЭГФ и ДБФ.

Заключение

Показано, что МЭ с ультразвуковым диспергированием экстрагента является эффективным методом концентрирования эфиров *о*-фталевой кислоты, позволяющим проводить анализ реальных водных образцов. Время проведения всего процесса не превышает 4 мин, при этом достигаются равновесные коэффициенты концентрирования 60–310, которые в 2,1–2,7 раза превышают значения при концентрировании в отдельную каплю и в 1,3–2,1 раза при использовании вещества-диспергента. Применение капиллярного сбора экстракта решает проблему отбора «легкого» экстракта и устраняет его потери, связанные с испарением. МЭ с ультразвуковым диспергированием экстрагента позволила достигнуть хромато-масс-спектрометрических пределов обнаружения эфиров *о*-фталевой кислоты 10^{-5}–10^{-6} мг/л, не уступающих лучшим мировым результатам. Впервые показано присутствие *о*-фталатов в отечественной бутилированной воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-00524-а «Разработка высокоэффективного жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей нанодиспергированным экстрагентом».

Литература

1. ГН 2.1.1315–03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. Минздрав России, Москва.
2. Kokosa J. M. Solvent microextraction: theory and practice / J. M. Kokosa, A. Przyjazny, M. A. Jeannot // New Jersey: J. Wiley & Sons. 2009. P. 324.
3. Крылов В. А. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В. А. Крылов, А. В. Крылов, П. В. Мосягин, Ю. О. Маткивская // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 341–360.
4. Jeannot M. A. Solvent microextraction into a single drop / M. A. Jeannot, F. F. Cantwell // Anal. Chem. 1996. V. 68, № 13. P. 2236–2240.
5. Garcia-Lopez M. Evaluation of liquid–liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples / M. Garcia-Lopez, I. Rodriguez, R. Cela // Anal. Chim. Acta. 2008. V. 625, № 2. P. 145–153.
6. Rezaee M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / M. Rezaee, Y. Assadi, M. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1116, № 1–2. P. 1–9
7. Birjandi A. P. Speciation of butyl and phenyltin compounds using dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography-flame photometric detection // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1193, № 1–2. P. 19–25.

8. Regueiro J. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters / J. Regueiro, M. Llompart, C. Garcia-Jares, J.C. Garcia-Monteagudo, R. Cela // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1190. № 1–2 P. 27–38.
9. Зельвенский Я.Д. Ректификация разбавленных растворов / Я.Д. Зельвенский, А.А. Титов, В.А. Шалыгин Л.: Химия, 1974. 15 с.
10. Девятых Г.Г. Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования / Г.Г. Девятых, Л.Г. Мурский, А.В. Логинов, В.И. Родченков, Н.Х. Аглиулов, В.А. Крылов // Высокочистые вещества. 1988. № 6. С. 129–131.
11. Крылов А.В. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта / А.В. Крылов, В.А. Крылов, Л.В. Бочкарева, П.В. Мосягин, Ю.О. Маткивская // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 1–8.
12. Крылов В.А. Особенности газохроматографического определения полихлорированных бифенилов и галогенпроизводных углеводородов с использованием микроэкстракционного концентрирования / В.А. Крылов, Ю.О. Маткивская, Л.В. Бочкарева, О.Ю. Чернова // Тез. докл. Всерос. конф. «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар: Изд-во Куб. ГУ. 2010. С. 81.
13. «Ультразвук» Энциклопедия под ред. И.П. Голяминой М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.
14. Yan H. Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection / H. Yan, B. Liu, J. Du, K.H. Row // Analyst. 2010. V. 135. P. 2585–2590.
15. Fontana A.R. Sensitive determination of 2,4,6-trichloroanisole in water samples by ultrasound assisted emulsification microextraction prior to gas chromatofraphy-tandem mass spectrometry analysis // Talanta. 2010. V. 81. P. 1536–1541.
16. Su Y. Determination of organophosphorous pesticides in water using in-suringe ultrasound-assisted emulsification and gas chromatography with electron-capture detection / Y. Su, J. Jen // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. № 31. P. 5043–5049.
17. Zhang J. Simultaneous determination of four synthesized metabolites of mequindox in urine samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography / J. Zhang, H. Gao, B. Peng, Y. Li, S. Li, Z. Zhou // Talanta. 2012. V. 88. P. 330–337.
18. Справочник химика: в 6 т. 2-е изд. / [Гл. ред. Б.П. Никольский] М. — Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 2. 1168 с.
19. Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Приказ № 96 от 28.04.99.
20. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. СанПин 2.1.4. 116–02.
21. Xu J. Dynamic liquid-phase microextraction of three phthalate esters from water samples and determination by gas chromatography / J. Xu, P. Liang, T. Zhang // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 597. P. 1–5.
22. Psillacis E. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water // E. Psillacis, N. Kalogerakis // J. Chromatogr. A. 2003. V. 999. № 1–2. P. 145–153.
23. Пат. 2179563 РФ / Маркович Р.П., Веетен А.Р. Вспененные прокладки, получаемые из гомогенных олефиновых полимеров. Заявлено 21.02.1997. Опубликовано 20.002.2002.
24. Пат. 2230089 РФ / Сильвио П., Райнер Ш., Антонелла А., Полимерная олефиновая композиция для крышек для бутылок (варианты), крышка, изготовленная из нее, способ получения такой крышки, бутылка, закрываемая такой крышкой. Заявлено 10.08.2002. Опубликовано 10.06.2004.

V. A. Krylov, V.V. Volkova, P.V. Mosyagin, K.V. Kiryanov

CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY DETERMINATION OF O-PHTHALIC ACID ETHERS IN BOTTLED WATER USING DISPERSION MICROEXTRACTION CONCENTRATION

It was shown that microextraction with ultrasonic dispersion of extragent is effective method of concentration of o-phthalic acid ethers. Application of capillary extractant collection is solution of problem of light extract selection and it decreases extract losses. Detection limit of o-phthalic acid ethers obtained in microextraction with ultrasonic dispersion of extragent is 10^{-5}–10^{-6}mg/l. Presence of o-phthalates in bottled water was detected for the first time.

Key words: microextraction concentration, ultrasonic dispersion, capillary extractant collection, detection limits.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ в ВОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ

Разработана методика определения полихлорфенолов в воде газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты. Методика позволяет определять дихлорфенолы в диапазоне концентраций от 0,07 до 3,20 мкг/дм^3, трихлорфенолы в диапазоне концентраций 0,040 от до 2,20 мкг/дм^3, тетрахлорфенолы и пентахлорфенол в диапазоне концентраций 0,040 от до 1,50 мкг/дм^3 с погрешностью не более 33%.

Введение

Фенол и его производные в природных, сточных и питьевых водах являются широко распространенным объектом изучения уже длительное время. Все производные фенола — высокотоксичные соединения, они крайне неблагоприятно влияют на процессы внутри водоёмов: включаются в пищевые цепи гидробионтов, прямо или косвенно влияют на рост и развитие организмов, придают воде специфический вкус и запах, мигрируют в системе почва — вода — атмосфера [1].

Производные фенола широко используются практически во всех областях промышленности: в производстве лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, поверхностно-активных и дубильных веществ, ядохимикатов, стабилизаторов, антисептиков и др., что является причиной их высокого содержания в окружающей среде по сравнению с другими распространёнными классами приоритетных органических загрязнителей.

Ю.А. Андреев*, научный сотрудник, ФГБУ Гидрохимический институт

В.Е. Морозова, магистрантка, ФГАОУ ВПО Южный федеральный университет, лаборант-исследователь, ФГБУ Гидрохимический институт

Адрес для корреспонденции: y.a.andreev@gmail.com

Многие фенолы являются сырьём для получения физиологически активных веществ — бактерицидов и фунгицидов. Так, 2,4-дихлорфенол — промежуточный продукт при промышленном производстве гербицида 2,4-Д и родственных ему пестицидов. Пентахлорфенол используется в составе препаратов для консервации древесины, 2,4,5-трихлорфенол является фунгицидом, а 2,4,6-трихлорфенол — антисептиком, 2,3,4,6-тетрахлорфенол — инсектицид и консервант древесины, пентахлорфенол — антисептик, дессикант [2, 3].

Большинство экономически важных полихлорфенолов получают в производственных масштабах путём прямого хлорирования фенолов газообразным хлором. Главным же источником фенола и его производных, в том числе хлорфенолов, являются сточные воды различных видов промышленности [4].

Появление соединений фенола в воздухе связано, в первую очередь, с топливно-энергетической промышленностью — неполное сгорание топлива и угля, получение синтетического кокса [5]. Поступление хлорированных производных фенола в почву возможно

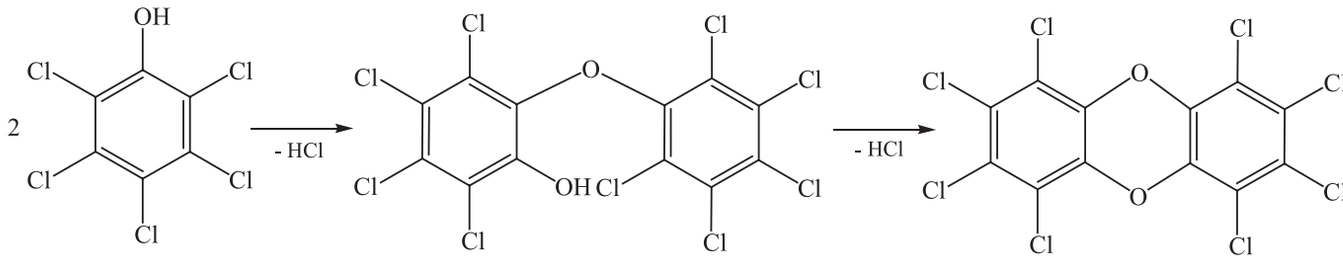


Рис. 1. Схема образования диоксинов.

двумя путями — с атмосферными осадками или при обработке сельскохозяйственных угодий пестицидами.

Однако главная опасность полихлорфенолов для окружающей среды и человека состоит в том, что при конденсации двух любых молекул полихлорфенолов возможно образование чрезвычайно токсичных ксенобиотиков — полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, предельно-допустимые концентрации **(ПДК)** которых в 10^5-10^6 раз меньше, чем исходных веществ [6].

Общая схема образования диоксинов приведена на *рис. 1* [2].

Данные о влиянии хлорфенолов на здоровье человека свидетельствуют, что высокие концентрации этих соединений могут оказывать токсическое действие, сопровождающееся тошнотой, повышением температуры, учащением дыхания, судорогой. Воздействие пентахлорфенола в условиях производства даже в невысоких дозах приводит к поражению печени и почек.

Содержание производных фенола, особенно полихлорфенолов, в водах различного типа нормируется. ПДК, лимитирующие показатели вредности **(ЛПВ)** и классы опасности полихлорфенолов в водах различного типа приведены в *табл. 1.*

В связи с актуальностью проблемы целью данной работы являлась разработка методики определения полихлорфенолов в воде.

В практике большинства лабораторий обычно применяют экстракционные или после отгонки фотометрические методики с 4-аминоантипирином, позволяющие определять «фенольный индекс» — суммарную массовую концентрацию летучих фенолов. Однако указанные варианты анализа не позволяют количественно определять индивидуальные фенолы, обладают невысокой чувствительностью и селективностью. Наиболее информативны в таких случаях хроматогра-

Таблица 1

Значения ПДК, ЛПВ и классы опасности полихлорфенолов

Наименование полихлорфенола	**Питьевая вода**		**Вода водных объектов**			
			хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования		рыбохозяйственного значения	
	ПДК, мг/дм^3	ЛПВ, класс опасности	ПДК, мг/дм^3	ЛПВ, класс опасности	ПДК, мг/дм^3	ЛПВ, класс опасности
2,4-Дихлорфенол	-	-	-	-	0,0001	токс.*, 1
Дихлорфенолы	0,002	орг. привк.*, 4	-	-	-	-
Трихлорфенолы	0,004		-	-	-	-
2,4,6-Трихлорфенол	-	-	-	-	0,0001	токс.*, 1
2,3,4,6-Тетрахлорфенол	-	-	0,001	орг. зап., 4	-	-
Пентахлорфенол	-	-	0,009[к]	с.-т.*, 1	-	-
Пентахлорфенолят натрия	-	-	0,009		0,0005	токс.*, 2

* Примечание: «-» означает отсутствие данных, к- канцероген, с.-т. — санитарно-токсикологический; орг. — органолептический с расшифровкой характера изменения органолептических свойств воды (зап. — изменяет запах воды, привк. — придает воде привкус), токс.- токсикологический.

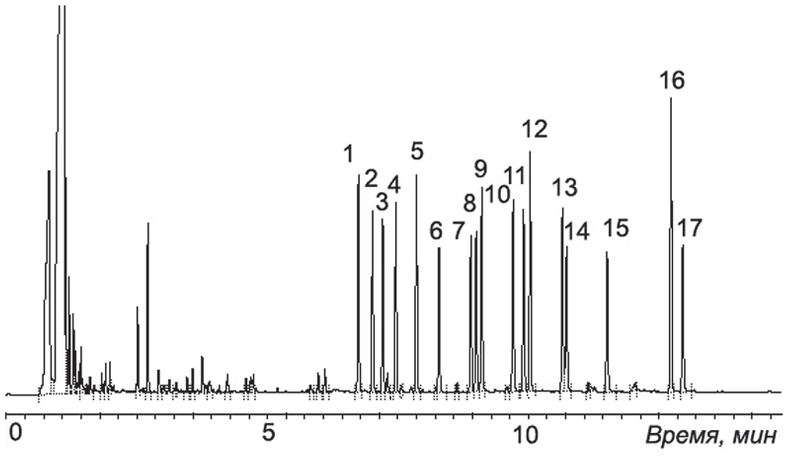


Рис. 2. Хроматограмма градуировочного образца смеси полихлорфенолов.

1 — 2,6-дихлорфенол; 2 — 2,5-дихлорфенол; 3 — 3,5-дихлорфенол; 4 — 2,3-дихлорфенол; 5 — 3,4-дихлорфенол; 6 — 2,4,6-трихлорфенол; 7 — 2,3,6-трихлорфенол; 8 — 2,3,5-трихлорфенол; 9 — 2,4,5-трихлорфенол; 10 — 2,3,4-трихлорфенол; 11 — 3,4,5-трихлорфенол; 12 — *п*-йодбифенил (внутренний стандарт); 13 — 2,3,5,6-тетрахлорфенол; 14 — 2,3,4,6-тетрахлорфенол; 15 — 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 16 — дибутилфталат; 17 — пентахлорфенол

фические методы анализа, позволяющие разделять и определять индивидуальные фенолы. Такая необходимость существует также из-за различных значений ПДК для разных фенолов, ввиду их разных органолептических свойств и токсичности индивидуальных фенолов. Так, для детектирования фенола и его производных используют различные физико-химические методы анализа, среди которых хроматографические, флуориметрические и др. [6].

Существует большое количество методов хроматографического определения фенола и его производных: тонкослойная хроматография [7], ВЭЖХ [8, 9], капиллярный электрофорез [10, 11], газовая хроматография [12-14] с различными типами детектирования, в том числе и хромато-масс-спектрометрия [15].

Для достижения низких пределов определения хлорированных фенолов в воде используется химическая модификация — дериватизация [16-19].

Современные методы выделения и анализа фенола и его производных сопряжены либо с применением дополнительного вспомогательного оборудования (патроны для твердофазной экстракции, шприцы с волокном для микроэкстракции, разделительные мембраны), либо имеется стадия получения производных (дериватизация) перед определением.

Наиболее распространённым методом химической модификации является ацетилирование ангидридом уксусной кислоты. Такой тип дериватизации использовался в методике определения ди- и полихлорфенолов [18]. Однако, согласно списку прекурсоров [19], использование ангидрида уксусной кислоты сильно ограничено и подлежит строгому контролю, что накладывает препятствия на его применение в практике анализа. Согласно [20], взаимодействие полихлорфенолов с ангидридом монохлоруксусной кислоты даёт самые устойчивые сложные эфиры.

Учитывая всё выше сказанное, именно этот дериватизирующий агент и был выбран для дальнейшей работы как наиболее схожий с ангидридом уксусной кислоты.

Данные применения именно ангидрида монохлоруксусной кислоты показали приемлемые результаты определения полихлорфенолов в воде на необходимом низком уровне газохроматографическим методом с электронозахватным детектором [21, 22].

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы веществ полихлорфенолов (или ГСО) и ангидрид монохлоруксусной кислоты производства фирм Supelco, Aldrich, Sigma и Riedel de Haen с содержанием основного вещества не менее 97%.

Хроматографическое определение проводили на хроматографе газовом «Кристалл-2000М» с электронозахватным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-5 (Agilent Technologies) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной плёнки фазы 0,25 мкм. Все средства измерений проходят ежегодную поверку.

Режим хроматографа для анализа полихлорфенолов в виде монохлорацетатов был следующий: температура детектора 280 °С; температура испарителя (инжектора) 260 °С; газ-носитель — водород со скоростью протока через колонку 2 см^3/мин при делении потока 1:5. Для анализируемых монохлорацетатов полихлорфенолов наилучшее разделение было достигнуто при следующем программировании термостата колонки: начиная со 100 °С температуру увеличивали до 220 °С со скоростью 8 °С/мин. Общее время анализа составило 15 мин.

Ранее был предложен вариант определения полихлорфенолов, схема которого со-

стоит в следующем: экстракция из подкисленной пробы воды толуолом, реэкстракция их в щелочной буферный раствор, очистка реэкстракта неполярным растворителем (н-гексаном), подкисление и повторная экстракция толуолом, ацилирование ангидридом монохлоруксусной кислоты с добавлением раствора триэтиламина в качестве катализатора и с последующим концентрированием и газохроматографическим анализом экстракта [23, 24].

Результаты и их обсуждение

Выбор внутреннего стандарта

В качестве внутреннего стандарта в газовой хроматографии используются вещества, инертные по отношению к пробе, а также имеющие времена удерживания, близкие к определяемым веществам, но хорошо разделяемые с ними. Количество (концентрацию) подбирали таким образом, чтобы площадь пика (или высота) внутреннего стандарта была соизмерима с пиками аналитов.

Были апробированы 3,4-дифторфенол, *n*-дибромбензол, тетрахлорбензол, пентахлорнитробензол, гексахлор-*n*-ксилол и *n*-йодбифенил. Наиболее подходящим для монохлорацетатов полихлорфенолов оказался *n*-йодбифенил, который при оптимальных условиях разделения при хроматографировании имел время удерживания, равное 10,080 мин. Типичная хроматограмма приведена на *рис. 2*.

Холостое измерение

Холостое измерение проводили перед анализом с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого измерения брали 250 $см^3$ дистиллированной воды, очищенной н-гексаном, и проводили последовательно все операции анализа. Так как на хроматограмме имелись пики, совпадающие по временам удерживания с пиками определяемых веществ, были проведены холостые измерения с использованием бидистиллированной воды (полученной на бидистилляторе стеклянном БС), воды марки «Горная вершина» и дистиллированной воды, перегнанной с перманганатом калия и серной кислотой. Наиболее подходящей для проведения холостого определения оказалась дистиллированная вода, перегнанная с перманганатом калия и серной кислотой.

Выбор оптимального растворителя для приготовления градуировочных растворов смеси полихлорфенолов проводили методом добавок соответствующих спиртов при холостых определениях. В результате оказалось, что возможно использование как изопропанола, так и этанола.

Предел обнаружения

Для определения предела обнаружения готовили раствор, концентрация которого подбиралась так, чтобы величина пиков исследуемых веществ была соизмерима с величинами мешающих определению пиков после дериватизации.

Определение предела обнаружения проводили по той же методике, что и определение полихлорфенолов, приготовив образцы с добавкой раствора смеси для определения предела обнаружения. Предел обнаружения рассчитывали как утроенное произведение стандартного отклонения серии определений ($f = 10$; $P = 0{,}95$; $tf;P = 2{,}23$).

Данные расчёта значений предела обнаружения приведены в *табл. 2*, которые свидетельствуют о высокой чувствительности определения полихлорфенолов в виде монохлорацетатов, что согласуется с данными работы [20] и обеспечивают возможность анализа реальных объектов на уровне концентраций, ниже установленных нормативов ПДК.

Метрологическая аттестация

Согласно [25] была проведена оценка метрологических характеристик, составляющих погрешности измерений.

Оценивали показатели прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методики анализа. Для этого рассчитывали среднее арифметическое и выборочную дисперсию двух параллельных определений концентрации каждого компонента в каждом образце. Далее проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена. Затем оценивали показатель повторяемости методики анализа. Для определения показателя воспроизводимости методики анализа рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности как разность между средним значением результатов анализа и аттестованным значением каждого образца и проверяли значимость вычисленных значений по критерию Стьюдента. Далее проводили оценку показателей точности и правильности. Если рассчитанное значение коэффици-

Таблица 2.
Метрологические характеристики методики определения полихлорфенолов в воде

Наименование полихлорфенола	Предел обнаружения, мкг/дм³	Диапазон измерений массовых концентраций, мкг/дм³	Показатель точности (границы погрешности), %
Дихлорфенолы	0,06	0,07-3,20	33
Трихлорфенолы	0,04	0,05-2,20	26
Тетрахлорфенолы и пентахлорфенол	0,02	0,04-1,50	14

ента Стьюдента не превышало табличное, то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае её принимали равной нулю. Если же рассчитанное значение коэффициента Стьюдента превышало табличное, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса, вводили поправку на её значение при расчёте показателей точности и правильности.

Для расчёта межлабораторных показателей воспроизводимости, правильности и точности вводили коэффициент, учитывающий условия проведения эксперимента.

По полученным данным устанавливали зависимости характеристик погрешности от концентрации для каждого вещества. Полученные зависимости аппроксимировали, сравнивали найденные коэффициенты корреляции с табличными. Если найденные коэффициенты превосходили табличные значения, рассчитанные зависимости считали адекватными экспериментальным данным. Если рассчитанные коэффициенты были меньше табличных, находили линейные зависимости для определённого поддиапазона. В поддиапазонах, где зависимость от концентрации не наблюдалась, принимали максимальное относительное значение.

Некоторые усреднённые метрологические характеристики разработанной методики анализа приведены в *табл. 2*.

Разработанная методика будет оформлена в виде РД 52.24.529.

Заключение

Подобраны оптимальные условия проведения измерений. Выбран вариант проведения холостого измерения с целью получения минимального мешающего влияния на определяемые соединения. Установлены значения пределов обнаружения: для пентахлорфенола и тетрахлорфенолов — 0,02 мкг/дм³; для трихлорфенолов — 0,04 мкг/дм³ и для дихлорфенолов — 0,06 мкг/дм³. Предлагаемая методика определения полихлорфенолов в воде не требует применения ангидрида уксусной кислоты, имеет более низкие пределы определения и погрешность не более 33%.

Литература

1. Прокопов В.А. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде / В.А. Прокопов, Э.Д. Мактаз, Г.В. Толстопятова // Химия и технология воды. 1993. Т. 15, № 9–10. С. 633–640.
2. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В.Н. Майстренко, Н.А. Клюев. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
3. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 447 с.
5. Корте Ф. Экологическая химия. Основы и концепции / Ф. Корте, М. Бахадир, В. Клайн, Я.П. Лай. М.: Мир, 1997. 396 с.
6. Терлецкая А.В. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / А.В. Терлецкая, Т.В. Воробьева, Н.Ф. Кущевская // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370–391.
7. Новиков Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина. М.: Медицина, 1990. 400 с.
8. Realini R.A. Determination of priority pollutant phenols in water by HPLC // J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 19 № 3 P. 124–129.
9. Suliman F.E.O. Analysis of phenols in water by high-performance liquid chromatography using coumarin-6-sulfonyl chloride as a fluorogenic precolumn label / F.E.O. Suliman, S.S. Al-Kindi, S.M.Z. Al-Kindy, H.A.J.

Al-Lawati // J. Chromatogr. A. 2006. № 1101 (No. 1–2). P. 179–184.
10. Fu S. Determination of chlorophenols on waste water by capillary zone electrophoresis with an organic modifier / S. Fu, F. Li, S.G. Chu, X.B. Xu // Chromatographia. 2002. № 56, P. 69–72
11. Almeda S. Direct determination of chlorophenols present in liquid samples by using a supported liquid membrane coupled in-line with capillary electrophoresis equipment / S. Almeda, L. Nozal, L. Arce, M. Valcárcel // Anal. Chim. Acta. 2007. № 587. P. 97–103.
12. Schellin M. Membrane-assisted solvent extraction of seven phenols combined with large volume injection–gas chromatography–mass spectrometric detection / M. Schellin, P. Popp // J. Chromatogr. A. 2005. № 1072. P. 37–43.
13. Коренман Я.И. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенок, В.Н. Фокин // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1280–1284.
14. Vermeulen A. Evaluation of a dedicated gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of phenols in water / A. Vermeulen, K. Welvaert, J. Vercammen // J. Chromatogr. A. 2005. № 1071. P. 41–46.
15. Jin M. Simultaneous determination of nine trace mono- and dichlorophenols in water by ion chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry / M. Jin, Y. Yang // Anal. Chim. Acta. 2006. № 556. P. 193–199.
16. Кириченко В.Е. Галогенорганические соединения в питьевой воде / В.Е. Кириченко, М.Г. Первова, К.И. Пашкевич // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 4. С. 18–27.
17. Сониясси Р. Фенолы. Анализ воды: органические микропримеси: Пер. с англ. / Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт. Спб: ТЕЗА. 1995. 248 с.
18. РД 52.24.507–98 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону. 1998. 28 с.
19. Список прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля в соответствии с законодательством Российской Федерации и международными договорами Российской Федерации / Электронный ресурс http://www.fskn.gov.ru/pages/main/info/official_information/7947/index.shtml
20. Демьянов П.И. Химические методы получения производных при хроматографическом определении фенолов // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. Вып.12. С. 1942–1966.
21. Андреев Ю.А. Монохлоруксусный ангидрид как реагент для дериватизации полихлорфенолов при газохроматографическом анализе // Мат. IX международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону:«Синтез технологий»,. 2008. С. 97.
22. Андреев Ю.А. Определение полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией монохлоруксусным ангидридом // Мат. науч. – практич. конф. «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Азов:«Вираж», 2009. Часть 2. С. 42–45.
23. Андреев Ю.А. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты / Ю.А. Андреев, М.С. Черновьянц // Журн. аналит. химии. 2010. № 65. С. 1046–1052.
24. Андреев Ю.А., Морозова В.Е. «Определение хлорпроизводных фенола в воде хроматографическим методом» // Тез. докл. Междунар. науч. конф. по региональным проблемам гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Казань: Росгидромет, 2012. С. 240.
25. МИ 2336–2004. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа, методы оценки. Екатеринбург:«Ормет», 2002. 48 с.

Yu.A. Andreev, V.E. Morozova

METHOD OF DETERMINATION OF POLYCHLOROPHENOLS IN WATER USING GAS CHROMATOGRAPHY WITH DERIVATIZATION

Gas chromatography method for determination of polychlorophenols in water after derivatization with monochloroacetic acid anhydride has been developed. The range concentration (μg/dm3) of: dichlorophenols – 0.07-3.20, trichlorophenols – 0.040-2.20, tetrachlorophenols and pentachlorophenols – 0.040-1.50. Error of the determination is less than 33%.

Key words: water, gas chromatography, polychlorophenols, derivatization.

ИНТЕГРАЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ и экологической БЕЗОПАСНОСТИ

Представлена информация о подготовке высококвалифицированных специалистов в Российском университете дружбы народов.

А.П. Свинцов*,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой проектирования и строительства промышленных и гражданских сооружений, ФГБОУ ВПО Российский университет дружбы народов

Интенсификация интеллектуального труда требует от специалистов высокой квалификации и уровня ответственности, знания и умения находить наиболее рациональные и экономически выгодные технические и технологические решения, анализировать, обобщать и представлять идеальные условия их реализации в неразрывной связи с осуществлением необходимых мер по защите и улучшению окружающей среды, сбережению и восстановлению естественных ресурсов. Подготовка высококвалифицированных специалистов для всех отраслей народного хозяйства является главной задачей образовательной политики в Российском университете дружбы народов (РУДН). Российский университет дружбы народов — это классический интернациональный международный университет, имеющий многопрофильную структуру факультетов и специальностей и объединяющий совместным обучением представителей свыше 450 национальностей и народностей, культур и традиций, рас и вероисповеданий из 140 стран мира. Подготовка специалистов осуществляется по 62 направлениям и специальностям на факультетах аграрном, экологическом, физико-математическом и естественных наук, экономическом, инженерном и др., а также в институтах и центрах. Создание университета было задумано для оказания помощи в подготовке высококвалифицированных и воспитанных в духе дружбы народов национальных кадров для стран Азии, Африки и Латинской Америки, освободившихся от колониальной зависимости. Более чем за полувековую историю университет получил всемирную известность как крупный учебно-научный центр, многие годы занимающий третье место среди классических университетов России.

Обеспечение профессиональной подготовки специалистов на кафедре проектирования и строительства промышленных и гражданских сооружений осуществляется в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) и программы Европейской системы конвертации и накопления зачетных баллов (ECTS). Современные принципы и инновационные методики университетского образования базируются на системе взаимосвязанных учебных циклов и разделов, специально разработанных для бакалавров и для магистров, состоящих из базовой (обязательной) и вариативной (профильной) частей.

Базовая (обязательная) часть — это федеральная компонента, обязательная для всех ВУЗов страны, предусматривает изучение учебных циклов: гуманитарный, социальный и экономический; естественнонаучный и общетехнический; профессиональный. В профессиональном учебном цикле предусмотрено изучение дисциплин «Водоснабжение и водоотведение», «Теплогазоснабжение и вентиля-

*Адрес для корреспонденции: svintsovap@rambler.ru

ция», «Технология строительных процессов», «Экономика строительства», «Методы решения научно-технических задач в строительстве», «Безопасность жизнедеятельности» и др. Вариативная часть — это компонента образовательного учреждения, соответствующая его стандартам и позволяющая обучающимся получить углубленные знания и навыки для успешной профессиональной деятельности и продолжения обучения в аспирантуре. Для лучшего усвоения материала студентами и с целью формирования и развития профессиональных навыков в учебном процессе широко используется активная и интерактивная формы проведения занятий (компьютерные симуляции, деловые и ролевые игры, разбор конкретных ситуаций, психологические и иные тренинги) в сочетании с внеаудиторной (самостоятельной) работой. Подобная форма обучения показала свою эффективность и высокую адаптивность.

Большая свобода выбора обучающимися дисциплин, предусмотренных учебным планом: «Управление проектами»; «Технология возведения зданий и сооружений»; «Надежность технических устройств»; «Проектирование и строительство инженерных систем», «Научные проблемы экономики строительства» и др. предусматривает подготовку обучающихся к применению знаний в производственно-технологической, производственно-управленческой, проектно–изыскательской, экспериментально–исследовательской, монтажно–наладочной и эксплуатационной профессиональной деятельности, управлению проектами при обеспечении охраны окружающей среды, водных ресурсов, жизни и здоровья животных и растений. При этом каждый из читаемых курсов представляет собой раздел науки, воспринимаемой обучающимися как цельный самостоятельный элемент системы знаний в избранной профессиональной области.

Во время обучения студенты имеют возможность изучать иностранные языки и получить квалификацию переводчика или референта-переводчика с одного, двух или трех иностранных языков и второе высшее образование по многим направлениям профессиональной деятельности. С 2007 г. выпускникам РУДН вручается европейское приложение к диплому — Diploma Supplement на 5 иностранных языках, рекомендованное Европейской комиссией, Советом Европейского сообщества и ЮНЕСКО.

Решение научно-технических задач, включая теоретические, экспериментальные исследования, опытно-конструкторские работы, невозможно без участия науки и современных научных знаний. Поэтому главный акцент в системе подготовки студентов заключается в создании условий наибольшего благоприятствования для занятия научно-исследовательской работой. Проведение научных исследований и освоение современного исследовательского оборудования способствует повышению уровня научных исследований и престижа профессии специалиста-исследователя. Студенты вовлекаются в научную работу уже с первого дня обучения, имея возможность работать в лабораториях, которые оснащены современным оборудованием и приборами, позволяющими выполнять научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по приоритетным научным направлениям.

Особенностью развития науки является способность к накоплению знаний, получаемых в результате исследований. При этом новые результаты не перечеркивают имеющиеся достижения, а дополняют и уточняют их. С развитием науки увеличивается объем знаний, которые служат основой для новых исследований, переосмысления и дополнения имеющихся результатов. При разработке технических решений студенты применяют знания законов физики и химии, принципов технологии и организации строительства, строительных материалов и конструкций в полном соответствии с требованиями нормативных документов и действующего законодательства о безопасности зданий и сооружений и об охране окружающей среды.

На кафедре проектирования и строительства промышленных и гражданских сооружений преподавателями совместно со студентами и аспирантами разработаны и защищены патентами РФ технические и технологические решения:

- «Навозосборник» с высокими экологическими и гидроизоляционными характеристиками, позволяющими повысить техническую и экономическую эффективность строительства свиноводческих комплексов, обеспечить экологическую безопасность зданий свиноводческих комплексов посредством предотвращения попадания навоза, навозной жижи и навозных стоков в грунт и подземные воды и не допустить негативное воздействие на окружающую среду и водные ресурсы [1, 2].

Техническое решение «Навозосборник» прошло проверку в производственных условиях в ООО «ВСО СтройМеханизация» при строительстве свиноводческих комплексов в

Липецкой, Брянской, Смоленской и др. областях России.

• «Переход трубопровода под автомобильной дорогой» позволяет предотвратить разрушение труб от воздействия транспортных нагрузок, повысить надежность инфраструктурных систем жизнеобеспечения и снизить загрязнение почв и поверхностных и подземных водных ресурсов [3].

Создание экологически безопасной водной среды и обеспечение доступности систем водоснабжения и водоотведения являются основными условиями обеспечения надлежащего уровня жизни и здоровья населения. В этой связи важнейшим направлением обеспечения населения России водопроводной питьевой водой и средствами водоотведения является повышение надежности инфраструктурных систем жизнеобеспечения: трубопроводов сетей водоснабжения и водоотведения.

• «Вентильная головка» — техническое решение вентильной головки с запорным элементом шайбового типа, снабженным проходным отверстием с постепенно изменяющейся формой сечения, позволяющее повысить регулирующую способность вентильной головки и улучшить ее эксплуатационные характеристики за счет линейного изменения расхода воды в зависимости от угла поворота рукояти вентильной головки (от открытия проходного отверстия) и герметичности перекрытия потока на всем диапазоне давлений в сетях внутренних водопроводов зданий [4, 5].

Одной из важнейших проблем применения вентильных головок водоразборной санитарно-технической арматуры является обеспечение плавного изменения расхода воды по мере открытия проходного отверстия. Это необходимо для использования водопроводной воды питьевого качества с минимальными ее потерями, которые состоят из утечек (в виде капель, струйки воды и т.п.) и непроизводительных расходов, составляющих в среднем 26,9% от общего количества потерь воды. При пользовании смесительной и водоразборной арматурой потребитель затрачивает некоторое время на открывание крана, регулирование требуемого расхода воды и температуры и закрытие крана. В течение этих периодов формируется непроизводительный расход. Следовательно, чем меньше продолжительность регулировки, тем меньше величина непроизводительных расходов.

Потери воды снижают сохранность природных ресурсов, приводят к перегрузкам сетей водоснабжения и водоотведения, очистных сооружений, увеличению сброса сточных вод, снижению качества их очистки и, соответственно, к ухудшению экологической обстановки в городах и населенных пунктах. Это приобретает особую важность в условиях дефицита водных ресурсов, а также в связи с увеличением издержек на производство питьевой водопроводной воды из-за повышенной загрязненности водных объектов [6].

Ключевые слова: обучение, исследование, экологическая безопасность

• «Устройство для магнитной обработки жидкости» — техническим результатом изобретения является повышение эффективности омагничивания воды за счет осесимметричной установки магнитов, обеспечиваемой конструкцией правильной пирамиды [7].

В практике водопользования существует необходимость улучшения потребительских свойств питьевой воды. Омагниченная вода становится более структурированной, биологически активной и оказывает позитивное технологическое и терапевтическое воздействие. Методы магнитной обработки применяют не только для воды, но и для нефти, моторных топлив, растворов полимеров, цементных и буровых растворов, семян растений, крови и т.д. При применении магнитной обработки устраняют засоление почв даже при их поливе водой с высоким содержанием солей, существенно снижают вязкость цементных растворов и др. Магнитная обработка нашла широкое применение в медицине для улучшения состояния кровеносных сосудов, очистки крови от отравляющих веществ, понижения кровяного давления [8].

Одной из особенностей современного развития науки и техники является большой объем текущей информации о получаемых результатах исследований. Система научно-технических знаний остановилась бы в своем развитии, если бы не находилась в непрерывном потоке информации. Каждое научно-техническое исследование начинают с изучения соответствующей информации. Основная цель сбора и анализа научно-технической информации заключается в понимании и освещении состояния предмета исследования, уточнении цели и задач для ее достижения. В этом аспекте наибольший интерес могут представлять электронные библиотеки, располагающие большим объемом информации в различных областях знаний. Использование современных информационных технологий и электронной библиотеки открывает доступ к учебным пособиям, базам данных и к основным научным журналам: «Вода: химия и экология», «Водоснабжение и санитарная техника», «Безопасность жиз-

недеятельности», «Монтажные и специальные работы в строительстве», Вестник РУДН, серия «Инженерные исследования», «Жилищное строительство» и др. Работая с источниками информации, исследователь приобретает новые для себя знания в исследуемой области, формирует свое личное понимание методов решения научно-технической задачи. Собранная и проанализированная информация служит теоретической базой для дальнейших исследований. Опираясь на полученные знания, исследователь может правильно выбрать и применить эту информацию. Анализ источников научно-технической информации служит не только приобретению знаний, но и способствует вдохновению и появлению вопросов и собственных идей.

Описание результатов решения научно-технической задачи представляет собой продолжение исследования, а не его завершение. От того, насколько грамотно и корректно будут представлены результаты исследования, может зависеть и дальнейшая судьба данного исследования, его цели, а иногда и самого исследователя.

Высокая интенсивность и многоплановость подготовки позволяет студентам приобрести практические навыки научной и производственной деятельности, сформировать психологическую готовность к работе в производственном коллективе. Почти все выпускники востребованы работодателями и работают на различных инженерных должностях в строительных организациях и компаниях.

Таким образом, подготовка высококвалифицированных специалистов в РУДН, базирующаяся на современных образовательных технологиях, позволяет обучающимся получить необходимые общенаучные и профессиональные компетенции и хорошие навыки научно-практической и научно-исследовательской работы в полном соответствии с требованиями нормативных документов и действующего законодательства. Это обеспечивает им стабильную конкурентоспособность на современном рынке труда.

Литература

1. Свинцов А.П. Повышение экологической безопасности водных ресурсов при строительстве свиноводческих комплексов / А.П. Свинцов, К.Е. Полынов // Вода: химия и экология. 2012. № 10. С. 107–112.
2. Пат. 100702 РФ. / Свинцов А.П., Шубин А.М., Мукарзель С.А. Навозосборник Заявлено 22.06.2010. Опубликовано 27.12.2010. Бюл. № 36. Приоритет 22.06.2010.
3. Пат. 110162 РФ / Свинцов А.П., Николенко Ю.В., Аль-Харами Тами Хаиф, Семенович К.И. Переход трубопровода под автомобильной дорогой Заявлено 14.04.2011. Опубликовано 10.11.2011. Бюл. № 31. Приоритет 14.04.2011
4. Пат. 2434170 РФ / Свинцов А.П., Мукарзель С.А., Глебов Е.А. Шубин А.М., Щесняк Л.Е. Вентильная головка Заявлено 22.04.2010. Опубликовано 20.11.2011. Бюл. 32. Приоритет 22.04.2010.
5. Свинцов А.П. Методика расчета площади проходного отверстия плоского клапана вентильной головки / А.П. Свинцов, С.А. Мукарзель, В.Н. Сученко, Е.А. Глебов // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 4. С. 40–42.
6. Свинцов А.П. Рациональное использование воды в жилых зданиях / А.П. Свинцов, В.Н. Сученко, Е.А. Глебов, Тами Аль-Харами // Жилищное строительство. 2010. № 3. С. 41–43.
7. Пат. 2438990 РФ / Свинцов А.П., Шубин А.М., Щесняк Л.Е. Устройство для магнитной обработки жидкости. Заявлено 08.04.2010. Опубликовано 10.01.2012. Бюл. № 1. Приоритет 08.04.2010.
8. Щурин К.В. Изменение физико-химических свойств жидких сред методом магнитной обработки / К.В. Щурин, Е.В. Цветкова // Вестник Оренбургского государственного университета. 2011. № 10. С. 199–204.

A.P. Svintsov

INTEGRATION OF EDUCATION, RESEARCHES AND ECOLOGICAL SAFETY

Information on training of highly-skilled specialists at Peoples' Friendship University of Russia is presented.

Key words: education, research, environmental safety

СОВРЕМЕННОЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДОХРАНИЛИЩА КАРАБАШСКОГО ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО УЗЛА

Исследовано современное экологическое состояние водохранилища Карабашского горнопромышленного узла, выполнены гидрогеологические исследования в объеме, обеспечивающем предварительную оценку степени влияния хвостохранилища в пойме реки Сак-Элга и самой реки на качество подземных вод, а также объемов массопереноса загрязнителей в Аргазинское водохранилище.

Ю.А. Дженис*, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет

Д.В. Ульрих, кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», Южно-Уральский государственный университет

С.Е. Денисов, заведующий кафедрой «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет

Г.О. Жбанков, аспирант, ФГБОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет

Введение

Исследователями прошлых лет не уделялось достаточного внимания качественной оценке подземных вод. Исключением является работа института «РосНИИВХ» (1990 г.), в которой по 5-ти скважинам был установлен коэффициент корреляции взаимосвязи содержания химических элементов в подземных водах с содержанием их в воде р. Сак-Элга. Было отмечено, что связь является умеренной и сделан вывод о существенном влиянии подземного стока на формирование поверхностного стока. Однако вопрос о количестве поступающих загрязняющих элементов в речные воды не затрагивался.

Нами выполнены гидрогеологические исследования в объеме, обеспечивающем предварительную оценку степени влияния хвостохранилища в пойме р. Сак-Элга и самой реки на качество подземных вод, а также объемов массопереноса загрязнителей в Аргазинское вдхр.

*Адрес для корреспонденции: juliadz28@mail.ru

Результаты и их обсуждение

Химический состав подземных вод на изучаемой территории в целом аналогичен химическому составу вод всех медно-колчеданных месторождений, а характерной особенностью химического состава вод на исследуемом участке является влияние техногенных факторов.

Химия подземных вод изучалась по пробам, отобранным из скважин механического колонкового бурения, а также из ручья в подножии горы Золотая. В целом подземные воды на территории хвостохранилища в пойме р. Сак-Элга являются сульфатно-магниевыми, характеризуются высокой минерализацией, достигающей 11,4 г/дм^3, жесткостью до 300 мг-экв/л, pH от 3,7 до 6,3. Содержание отдельных элементов в подземных водах колеблется в широких пределах, в большинстве случаев превышает ПДК от «несколько раз» до «несколько тысяч» раз. Прежде всего, это относится к таким элементам, как аммиак (2819 ПДК), марганец (719 ПДК), железо (695 ПДК), медь (258 ПДК), цинк (99 ПДК), никель (16 ПДК), сульфаты (5 ПДК) и кадмий (4 ПДК).

По мере удаления от реки содержание сульфатов, хлоридов, сухого остатка, а также ионов тяжелых металлов уменьшается.

Гидродинамические и гидрохимические параметры подземных вод и водовмещающих пород на фронте фильтрации подземных вод в Аргазинское вдхр. не исследовались. В связи с этим оценить суммарную массу вредных веществ, поступающих в водохранилище с подземными водами, не представляется возможным. В объеме выполненных изысканий дается лишь ориентировочная оценка. Расчет массы химических элементов, переносимых потоком

Таблица 1

Результаты ориентировочного расчета поступления в Аргазинское вдхр. вредных веществ с подземным стоком

Компоненты, мг/л	Среднее содержание компонента, мг/дм^3	Суточный удельный приток воды, м^3/сут	Масса компонента, вносимого подземным потоком на 1 м уреза реки, кг/год
Мутность	30	0,2092	2,292
Аммиак и ионы аммония	140,95		10,7686
Хлориды	235,5		17,99
Сульфаты	2961,52		226,2601
Железо	208,48		15,9279
Кальций	558,12		42,6404
Магний	1125,42		85,9821
Калий + Натрий	680		51,952
Медь	2,576		0,1968
Цинк	0,991		0,0757
Марганец	71,89		5,4924
Кадмий	0,02		0,0015
Никель, мг/л	0,159		0,0121
Алюминий, мг\л	1,39		0,1062

подземных вод шириной 1 м на участке хвостохранилища, выполнен исходя из предположения, что породы зоны аэрации исчерпали свою сорбционную способность. Место разгрузки подземных вод р. Сак-Элга или р. Миасс принципиального значения не имеет, т.к. в конечном итоге они попадают в Аргазинское вдхр. Результаты расчетов приведены в *табл. 1*.

С каждого метра левобережной части р. Сак-Элга на участке «хвостов» с подземным стоком, возможно, поступает значительное количество различных химических элементов, в том числе и токсичных. Если гипотетически принять зафиксированные в июле 2002 г. уровни и уклон подземных вод за среднегодовые, то с участка длиной 300 м в р. Сак-Элгу ежегодно может поступать и выноситься в Аргазинское вдхр. (кг): аммиака 3328, железа 4780, меди 60, цинка 21, никеля 3, кадмия 0,30. Данные цифры получены без учета режима подземных вод и процессов трансформирования химических элементов при транзите подземного потока, взаимодействии с водой и донными отложениями **(ДО)** водохранилища; тем не менее, они позволяют сделать вывод, что при оценке качества воды Аргазинского вдхр. нельзя пренебрегать подземной составляющей.

Определены загрязняющие вещества в ДО Аргазинского вдхр. В северной части водохранилища сульфидсодержащие хво-

Ключевые слова:
вода, хвостохранилище, водохранилище, ПДК, донные отложения

сты фиксируются даже визуально в пробах, отобранных воронковым лотом. В некоторых пробах отмечаются только погребенные торфоподобные почвы, поэтому возможно, что граница распространения сульфидсодержащих «хвостов» проходит через точку отбора гидрохимической пробы 366 примерно по азимуту 40^0.

В северной и в центральной частях водохранилища в ДО концентрации тяжелых металлов халькофильной группы (Cu, Zn, Pb, Cd, Ba) в несколько раз (для Cd, Ba) и в десятки раз (для Cu и Zn) превышают фоновые. Однако техногенная природа таких высоких содержаний в ДО принципиально различна. В северной части водохранилища отложились перемещенные в паводковые периоды из района г. Карабаша по р. Сак-Элга и р. Миасс тонкозернистые сульфидсодержащие отходы обогащения. К этим аномальным концентрациям примешиваются тонкозернистые продукты пылевой составляющей при аэральном переносе частиц с хвостохранилищ и от выбросов Карабашский медеплавильный комбинат. Разделить эти две составляющие невозможно и, следовательно, получена интегральная характеристика техногенных процессов в северной части водохранилища.

В центральной части (вероятно, и в южной части, но в меньшей степени) водохранилища степень аномальности концентра-

ций имеет тот же порядок, что и в северной. Но это относится только к верхним 5-7 см разреза ДО. Если в районах распространения нанесенных паводковыми водами «хвостов» наблюдается равномерное распределение концентраций халькофильных элементов по всему разрезу, то в точке, характеризующей аэральный перенос металлов, аномальные содержания фиксируются в первых двух-трех пробах, а ниже по разрезу мы наблюдаем их фоновые значения.

Сидерофильные элементы (Ni и Cr) во всех точках по акватории обнаружены в узком диапазоне концентраций от 173 до 249 мг/л для Ni и от 88 до 275 мг/л для Cr, что соответствует их природному содержанию с учетом вероятного влияния пород массива Собачьих гор, расположенного к западу от акватории водохранилища.

Анализ форм нахождения элементов в слоях 0-2 см ДО Аргазинского вдхр. выполнен в пробах, характерных для района распространения сульфидсодержащих «хвостов» и района только с аэральным загрязнением. Независимо от типа техногенного воздействия и природы накопления аномальных концентраций обнаруживается сходство форм нахождения потенциально токсичных элементов. Для Cu основной объем приходится на остаточные формы, т.е. формы, связанные либо с силикатами, либо с какой-то другой матрицей, которая прочно удерживает медь в своей структуре. Наиболее опасные обменные формы составляют около 2% от общего объема. Сходная картина наблюдается и при распределении Zn. Небольшое отличие заключается лишь в увеличении доли остаточной фракции за счет уменьшения количества форм, связанных с гидроксидами Fe и Mn. Совершенно другая картина характеризует формы нахождения Pb. От 94 до 95% составляют формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn. Вопрос о степени устойчивости таких комплексов остается открытым, т.к. в зависимости от того, с какими именно гидроксидами Fe связан Pb степень устойчивости может меняться от слабой до очень сильной. Характер распределения форм нахождения Cd в целом сходен с Cu и Zn, однако следует отметить появление доли обменных форм. Для района развития «хвостов» она составляет 5%, а для ареалов с аэральным загрязнением около 3%. В мировой геохимической литературе имеются сведения, что количество обменных форм для Cd порядка 4-5% от общего количества, Mn, связанного с обменными формами — 9%, остаточных форм — 59% является той пороговой границей, при которой эти участки вызывают беспокойство экологов.

Высокая доля обменных форм характерна для такого типичного биофильного элемента, каковым является Mn. Вероятно, процентное соотношение форм Mn, в отличие от других элементов, будет существенно меняться в зависимости от климатических сезонов, когда концентрация кислорода, главного контролирующего для Mn агента, будет минимальной зимой и максимальной летом.

Заключение

Состояние Аргазинского вдхр. с каждым годом постепенно ухудшается, большую роль в этом играет как химический состав подземных вод, так и состав ДО, поэтому эта проблема является актуальной и требует дальнейших и тщательных исследований.

Yu.A. Dzhenis, D.V. Ulrich, S.E. Denisov, G.O. Zhbankov

CURRENT ECOLOGICAL STATE OF A RESERVOIR OF THE KARABASH MINING SITE

Current ecological state of a reservoir of the Karabash mining site was studied and hydrogeological investigations were performed. Obtained data are preliminary estimate impact of tailing pound in alluvial valley of the Sak-Elga River and the river on groundwater quality as well as the level of contaminant mass transfer to the Argazinskoe Reservoir.

Key words: water, tailing pound, reservoir, maximum concentration limit, bottom sediments.

ИОННЫЙ СТОК И ЗАГРЯЗНЕНИЕ Р. КУРЫ В СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД

На основе гидрохимических данных рассмотрены особенности ионного стока и загрязнение реки Куры на Азербайджанской территории (от с. Крахкесаман до устья). Выявлены пространственные и межгодовые изменения состава воды под влиянием антропогенных факторов. Оценен вынос рекой ионов в Каспий.

М.А. Абдуев*,
кандидат географических наук, ведущий научный сотрудник, Институт географии Национальной академии наук Азербайджана

Введение

Исследования химического состава поверхностных вод и влияния на них антропогенных факторов весьма актуальны. Это относится и к изучению бассейна Каспия. Своеобразие Каспийского моря обуславливает высокую зависимость его водного баланса от воздействия внешних факторов, прежде всего от речного стока и испарения. В общем балансе речного стока в Каспий преобладающую роль играет р. Волга, вбирающая в себя значительную часть промышленных отходов Европейской территории России. Поэтому не случайно, что преобладающая доля в суммарном объеме загрязнителей, сбрасываемых в Каспий из Прикаспийских стран, приходится на Россию.

Однако реки Азербайджана также приносят большое количество загрязняющих веществ в море. По данным [1] общее количество техногенных примесей, стекающих с территории Азербайджана, в речном стоке составляет 50 тыс. т/год, т.е. Азербайджан занимает вторую позицию среди стран-загрязнителей бассейна Каспийского моря.

Основным загрязнителем среди рек является главная речная артерия Азербайджана — р. Кура (вместе с впадающей в нее р. Араз), которая среди всех впадающих в Каспий рек уступает лишь р. Волге. Поэтому особенно важны исследования ионного стока р. Куры. Водосборная площадь Куры составляет 188 тыс. км^2. Большая часть водосбора (52,9 тыс. км^2) расположена на территории Азербайджана. Протяженность реки в пределах Азербайджана составляет 915 км (общая 1515 км), а ее водность от границы с Грузией к устью увеличивается в 1,68 раза (*табл. 1*).

Континентальность климата на территории бассейна определяет крайне неравномерное распределение речного стока внутри года (в апреле-мае проходит 60-70% его годового объема). Самый многоводный месяц — апрель, маловодный — сентябрь. Речной сток в эти месяцы может различаться в 150 раз и вызывать существенные различия в выносе химических ингредиентов в море.

В задачу работы входило получение средних многолетних данных о стоке ионов р. Куры в Каспийское море в современный период и установление особенностей химического состава воды на разных участках реки в зависимости от условий водности и антропогенных воздействий.

Материалы и методы исследования

Для расчетов использованы материалы гидрохимических бюллетеней и ежегодные данные о качестве поверхностных вод Азербайджана [2, 3]. Расчеты произведены по шести пунктам: с. Крахкесаман, с. Хулуф, г. Мингечаур, г. Зардаб, с. Сурра, г. Сальяны (*рис. 1*).

Средний за отдельные сезоны и годовой сток ионов в Каспийское море определен за тридцатилетний (1982-2011 гг.) период. Это объясняется тем, что за указанное время имеются наиболее полные и достоверные исходные данные. Для рассмотренных рек выделены следующие сезоны: весеннее половодье (апрель-июнь), летняя межень (июль-сентябрь), осенний паводок (октябрь-ноябрь), зимняя межень (декабрь-март). Сезонный сток ионов рассчитывался по методу, изложенному в работе [4], с использованием формулы

$$R_{с,и} = R_{вС},$$

*Адрес для корреспонденции: abduyevm@gmail.com; magamed@box.az

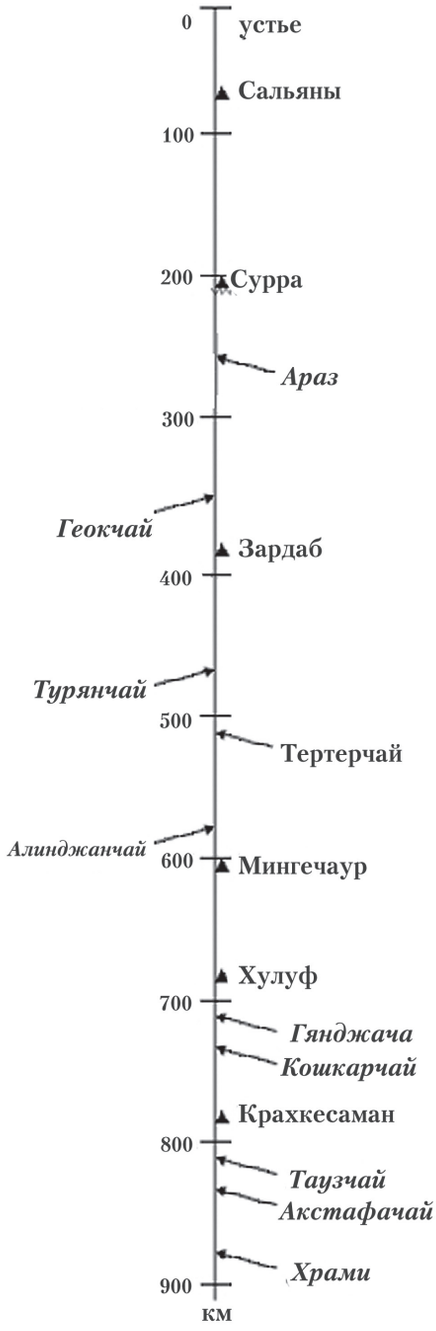


Рис. 1. Гидрографическая схема участка Куры в пределах Азербайджана.

где $R_{с,и}$ — сток ионов, $R_в$ — водный сток, С — средняя концентрация вещества за рассматриваемый период. Годовой сток ионов определялся суммированием составляющих стока.

Результаты и их обсуждение

В стоке химических веществ ведущая роль чаще всего принадлежит ионному стоку [5]. Для рассматриваемых рек преобладающим в суммарном стоке химических веществ также является сток главных ионов. Установлено, что на величину годового ионного стока оказывает влияние также распределение стока по сезонам года, что зависит, в свою очередь, от гидрологического режима реки и режима минерализации ее воды. Максимальное количество главных ионов выносится р. Курой на всем ее протяжении в весенний период. Показатели ионного стока (сток с единицы площади водосбора) для всех рассмотренных пунктов на р. Куре превышают 70 т/км^2.год) (*табл. 1*). Как показали наши прежние исследования [6], показатели ионного стока для горных рек Азербайджана представлены более низкими значениями. Повышенный ионный сток в бассейне р. Куры свидетельствует об усиленных эрозионных процессах.

В целом суммарный средний годовой ионный сток р. Куры составляет более 13 млн. т (*табл. 2*).

Воды река Кура вместе с притоками –сильно минерализованы и по своему химическому составу относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция. Сведения о минерализации и содержании главных ионов в воде приведены в *табл. 3*.

Средняя годовая минерализация воды р. Куры составляет около 700 мг/л (*табл. 3*) и по длине реки варьирует значительно. Полученные данные позволили проследить, какие существенные изменения произошли в последние годы в гидрохимическом режиме исследуемых рек.

Химический состав воды Куры на всей территории бассейна формируется в схожих геолого-морфологических условиях, что влияет на его стабильность и низкую вариабельность по длине реки [7]. На всем её протяжении вода по составу ионов относится к гидрокарбонатному классу — группе кальция. У с. Крахкесаман концентрации HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^++K^+ составили, соответственно, 143,4-232,5; 91,4-885,9; 10,7-49,3; 33,5-98,9; 13,4-18,5; 23,0-445,4 мг/л. Минерализация воды изменялась от 427 до 985 мг/л (максимум отмечен в зимнюю межень). Сезонные изменения концентраций главных ионов и минерализации воды определяются колебаниями водного стока (*рис. 2*). В соответствии с

Таблица 1

Водный и ионный сток р. Куры

Пункт, расположенный на реке	Площадь водосбора, км^2	Водный сток, 10^{6}м^3	Средняя минерализация, мг/л	Ионный сток, 10^{3}т	Показатель стока, т/(км^2.год)
с. Крахкесаман	35900	8760	740	6482	180
с. Хулуф	40500	8453	521	4400	108
г. Мингечаур	62600	10566	571	6000	96
г.Зардаб	76000	10471	870	9100	120
с. Сурра	178000	15171	844	12800	72
г. Сальяны	188000	14698	900	13200	70

Таблица 2

Средний сток главных ионов Куры, тыс.т

Пункт, расположенный на реке	Водный сток, $10^6 м^3$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	$\sum_и$
с. Крахкесаман	8760	1691	2669	230	593	169	1137	6482
с. Хулуф	8453	1455	1393	275	616	106	555	4400
г. Мингечаур	10566	2067	1934	291	843	177	688	6000
г. Зардаб	10471	2385	2913	834	1122	500	1346	9100
с. Сурра	15171	3335	4149	1584	1063	649	2020	12800
г. Сальяны	14698	2969	4471	1852	1149	661	2098	13200

внутригодовыми изменениями водности максимальный сток ионов приходится на весенне-летний период, минимальный — на зимний. Междугодовые изменения стока ионов также определяются условиями водности.

Наибольший вынос ионов наблюдается при длительном затоплении поймы, сопровождающемся повышением уровня высокоминерализованных грунтовых вод и их выходом в русло реки. Во время наводнения в апреле 1993 г. на фоне подъема уровня воды концентрации HCO_3^- и Ca^{2+} увеличились по сравнению с мартом на 15 и 33%, соответственно. Суммарный месячный сток ионов составил 2840 тыс. т, что в 2,4 раза превышает среднемноголетние значения для апреля. Повышение концентраций в этом районе отмечалось в начальный период подъема воды в реке и выходе ее на пойму, что связано со смывом солей с поверхности засоленных почв [8]. Наблюдения во время наводнений 1987, 1988 и 2005 гг. показали, что увеличение концентрации SO_4^{2-} в воде реки определяется площадью затопляемой территории, периодичностью прохождения паводка и скоростью нарастания расходов воды. Во время весеннего паводка 1987 г. уровень воды в реке поднимался постепенно и концентрация SO_4^{2-} возросла с 92,4 до 213,0 мг/л при расходе воды 1345 $м^3/с$, а в 1988 г. при резком повышении расходов до 1580 $м^3/с$ она достигала 912,0 мг/л. В годы средней и низкой водности наиболее высокие концентрации ингредиентов, включая SO_4^{2-}, отмечались в зимнюю межень.

За все время исследований в районе с. Крахкесаман не выявлено резких изменений концентраций ингредиентов и повышения их стока, которые могли бы указывать на поступление в русло значительных объемов сточных вод промышленных предприятий. Тем не менее, в работе [8] отмечено увеличение антропогенной нагрузки на экосистему Куры в пределах Грузии и рост концентрации SO_4^{2-} вследствие загрязнения воды на приграничном участке реки.

Среднегодовые концентрации SO_4^{2-} в воде Куры в районе с. Крахкесаман до 800 мг/л [8] могли повыситься или при снижении водного стока под действием климатических и антропогенных факторов, или при поступлении в русло реки сточных вод с высоким содержанием SO_4^{2-}. По расчетам среднего расхода воды р. Куры у с. Крахкесаман [9] снижения водного стока не произошло. Следовательно, изменения стока не могут быть причиной роста концентрации SO_4^{2-} в куринской воде. Известно, что качество воды рек связано и антропогенной нагрузкой, которая на реках Азербайджана высокая. Причиной роста концентрации SO_4^{2-} в речной воде являются антропогенные факторы. Развитие промышленности, городского хозяйства и земледелия привели к нежелательным экологическим последствиям в бассейне р. Куры. Протекая по территории Турции и Грузии, р. Кура значительно меняет свою водность и качественный состав. Так как во многих районах (особенно в низовьях реки) ее воду используют для питья, то это отражается на здоровье местного населения, приводя к увеличению инфекционных и других заболеваний. Наиболее критическая экологическая ситуация создается в пределах г. Тбилиси. По данным Водной инспекции Госкомитета по охране природы Грузии до распада СССР количество вредных органических веществ в воде превышало предельно допустимую норму в 20 раз, фенолов — в 300, нефтепродуктов — в 330, меди и кадмия — в 10, цинка — в 13, хрома — в 600, азота — аммонийного — в 8, кишечной палочки — в 238 раз. Положение еще более усугубляется тем, что в 20 км от Тбилиси в Куру ежесуточно сбрасываются сотни тысяч кубометров промышленных и

Таблица 3

Изменение минерализации и содержания главных ионов в речных водах (среднее за 1982-2011 гг.)

Наименование ингредиента	Месяцы						Средняя многолетняя
	февраль	ап рель	июнь	август	октябрь	декабрь	
р. Кура — г. Мингечаур							
Минерализация, мг/л	617	580	567	590	530	484	561
HCO_3^-	207,5	222,1	173,9	214,7	199,7	149,8	195
SO_4^{2-}	212,7	190,9	201,1	173,2	152,3	161,3	182
Cl	20,1	12,0	29,4	34,4	28,6	34,1	26
Ca^{2+}	82,7	88,4	78,5	83,6	72,4	66,5	79
Mg^{2+}	11,7	21,1	14,8	15,4	14,5	16,8	16
$Na^+ + K^+$	82,8	45,8	69,1	68,6	62,9	55,0	64
р. Кура — с. Сурра							
Минерализация, мг/л	1021	897	720	626	739	910	819
HCO_3^-	238,6	207,5	186,1	171,3	207,7	295,9	218
SO_4^{2-}	370,1	327,9	183,0	228,0	254,2	266,7	272
Cl	67,4	106,1	139,6	60,2	70,7	89,1	89
Ca^{2+}	56,4	87,9	84,7	40,5	71,5	68,1	68
Mg^{2+}	24,2	48,3	36,2	52,1	39,7	44,1	41
$Na^+ + K^+$	264,1	119,0	90,5	74,0	95,2	145,7	131

хозяйственно-бытовых стоков г. Рустави. На территории Грузии до «мертвого» состояния загрязняются десятки рукавов Куры, которые для ряда местных городов являются просто местами свалки мусора, слива сточных вод. К таковым относятся реки Машавера, Казретула, Алгеты и др. На территории Азербайджана река принимает сильно загрязненный правый приток — р. Храми. Правый рукав этого притока р. Дебед на территории Армении подвергается сильному загрязнению отходами предприятий медной и химической промышленности. Еще один правый приток Куры — р. Акстафачай, бассейн которой находится на территории Армении, загрязнен химическими красителями, фенолом и др. вредными веществами, попадающими сюда со сточными водами (более 1 млн. м^3/год) городов Иджеван, Дилижан и др. Загрязнение р. Акстафачай продолжается и на территории Азербайджана. По данным [10] в р. Акстафачай сбрасываются коммунальные стоки г. Казаха в объеме 655 тыс. м^3/год после биологической очистки, а также нормативно чистые воды в объеме 3 млн. м^3/год.

Таким образом, эта важнейшая жизненная артерия Азербайджана и всего Южного Кавказа становится весьма загрязненной ещё до территории республики. К сожалению, загрязнение рек продолжается и на территории Азербайджана. Из-за отсутствия или неправильной эксплуатации водоохранных сооружений загрязненные сточные воды поступают в реку. Основными же загрязнителями являются промышленные предприятия и коммунальные хозяйства городов Дашкесан, Гянджа, Мингечевир, Ширван и др., сточные воды из которых проходят очистку около 30-40% от общего объема.

Ниже по течению от с. Крахкесаман до с. Сурра в формировании химического состава воды Куры основную роль играют впадающие в нее притоки (Таузчай, Кошкарчай, Гяджачай, Алиджанчай, Турянчай, Геокчай, Араз) [11]. Воды этих притоков, как и куринские, относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция.

Качество воды р. Таузчай формируется в значительной степени под влиянием огромного количества загрязнителей, поступивших с территории Армении. На территории

Азербайджана в р. Таузчай поступают неочищенные стоки г. Тауза. Отсутствие очистных сооружений этого города является причиной загрязнения р. Таузчай. Объем неочищенных коммунальных стоков, сброшенных в реку, составляет 1 млн. м^3/год. Еще один правый приток р. Куры — р. Кошкарчай подвергается загрязнению, в основном, на территории Дашкесанского района и г. Гянджи. Промышленные и хозяйственно-бытовые недостаточно очищенные в механических очистных сооружениях сточные воды г. Гянджи в объеме 400 тыс. м^3/год являются причиной загрязнения реки. Плохая работа очистных сооружений г. Гянджи и отсутствие очистных сооружений в г. Дашкесан определяют концентрацию загрязняющих веществ в р. Кошкарчай.

Такая ситуация наблюдается и на левых притоках р. Куры. Так, в р. Туриančай предприятиями г. Агдаша ежегодно сбрасывается около 230 тыс. м^3 неочищенных сточных вод [11]. Вследствие этого, вниз по течению после сброса сточных вод в р. Туриančай наблюдается резкое увеличение, как косвенных показателей загрязнения, так и непосредственно загрязнителей. Так, если выше сброса сточных вод в рассматриваемой реке содержание хлоридов и сульфатов обычно колеблется в пределах 3-7 и 40-50 мг/л, то ниже сброса сточных вод оно достигает, соответственно, 6-14 и 100-150 мг/л. Такая тенденция наблюдается и в динамике величины минерализации; ее величина повышается от 300-400 (выше сброса сточных вод) до 500-600 мг/л (ниже сброса сточных вод).

Существенному антропогенному воздействию подвержен также и другой левый приток р. Куры — р. Геокчай. В нее в течение года сбрасывается без очистки свыше 150 тыс. м^3 сточных вод [11]. В результате в воде исследуемой реки ниже сброса сточных вод отмечается значительный рост содержания хлоридов — от 2-5 (выше источников загрязнения) до 17 мг/л (ниже источников загрязнения), сульфатов — от 50-60 до 150-170 мг/л, а также величины минерализации — от 250-300 до 520-650 мг/л. Здесь также наблюдается резкое увеличение содержания загрязняющих веществ.

Организованного сброса сточных вод в р. Алиджанчай нет, однако в эту реку поступают хозяйственно-бытовые сточные воды ряда мелких населенных пунктов, расположенных вдоль реки. После этого в её воде заметно увеличивается содержание таких косвенных показателей загрязнения, как сульфатов (на 90-110%) и хлоридов (на 50-60%), а величина минерализации повышается на 35-45%.

Особенно интенсивно используются воды другого левого притока р. Куры — р. Габырры. В настоящее время р. Габырры не доносит свои воды до Мингечаурского вдхр. и только в исключительно многоводные годы в период половодий в русле наблюдается сток. Протекая по территории Грузии, она значительно меняет свою водность и ее качественный состав. В воде р. Габырры наблюдается повышенное содержание не только минерализации, но и ионов натрия, калия, а иногда и сульфатов.

В нижнем течении р. Кура загрязняется производственными и хозяйственно-бы-

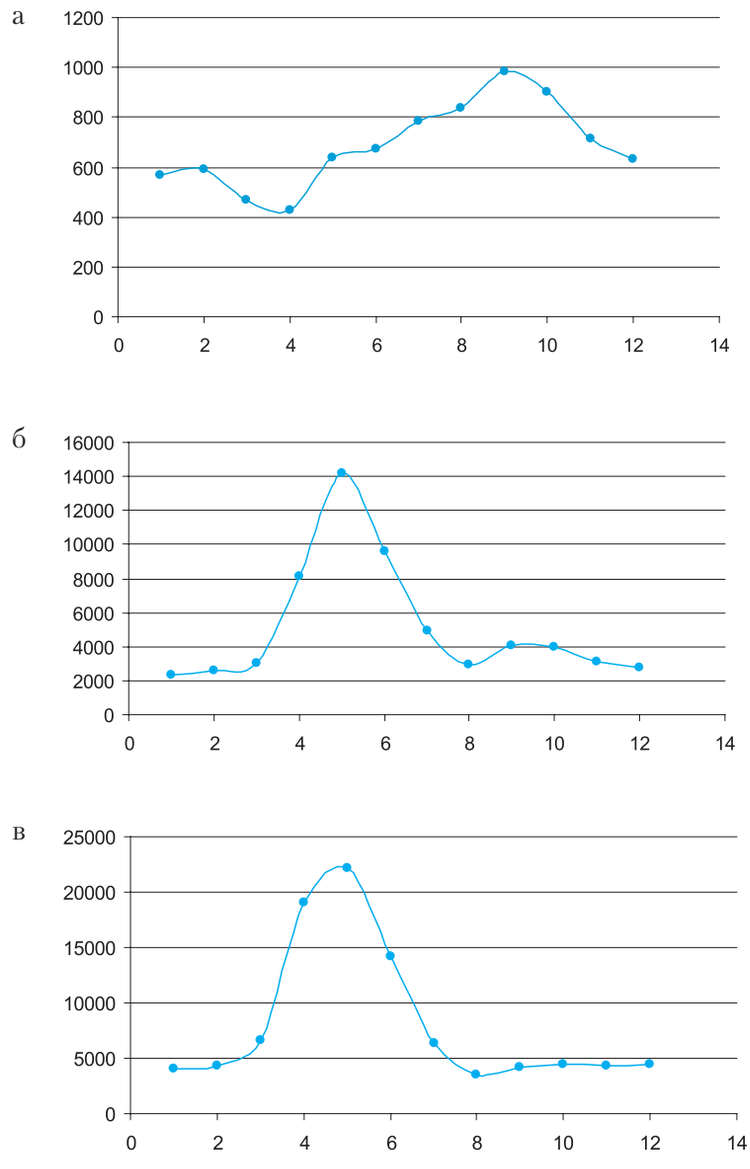


Рис. 2. Внутригодовое распределение суммарной концентрации ионов (а), ионного (б) и водного стока (в) Куры у с. Крахкесаман за 1982-2011 гг.

товыми стоками городов Ширван, Сальян, Нефтечала. У г. Ширван в р. Куру поступают мазутные стоки ГРЭС в объеме 590 тыс. м^3/год и 72 млн. м^3/год нормативно-чистых вод. Общая нагрузка на Куру составляет: легкоокисляемые органические вещества по БПК$_5$ — 490 т, нефтепродукты — 21 т, взвешенные вещества — 8250 т, азот аммоний — 10 т, СПАВ — 1,3 т.

В результате значительно изменились водность и качественный состав вод р. Куры. О современном качестве воды и его изменении по протяженности реки можно судить по приведенным цифрам. Например, у с. Крахкесаман величина минерализации в течение года изменяется в пределах от 347 до 680 мг/л; у с. Сурра — от 795 до 1016 мг/л; у г. Ширван — от 786 до 1060 мг/л; в устье реки ее величина колеблется в пределах от 956 до 1227 мг/л. Сравнение приведенных данных, а также сведений по содержанию главных ионов показывает, что в воде р. Куры наблюдается повышенное значение не только величины минерализации, но и содержания ионов магния, натрия, калия, хлоридов и сульфатов. Если раньше по химическому составу воды р. Куры в нижних течениях относились к гидрокарбонатно-кальциевым, то в настоящее время они относятся к сульфатно-натриевым.

Из всех рек только в р. Араз минерализация воды выше, чем в Куре. Поэтому ниже впадения р. Араз концентрация главных ионов в куринской воде несколько повышается. Р. Араз отличается относительным маловодьем и большой неравномерностью территориального распределения водных ресурсов. Водные ресурсы для среднего по водности года составляют 9,16 км^3, из которых на долю транзитного стока приходится 7,84 км^3 [12]. Верховья реки расположены в Турции и Армении, а территория среднего течения и низовья — в пределах Азербайджана и Ирана. Экологическое положение в бассейне р. Араз еще напряженнее. В пределах Армении р. Араз и ее притоки (особенно р. Раздан), увеличивая свой сток за счет сточных вод на 2,1 млн. м^3/сут, подвергаются жесточайшему загрязнению. Поэтому в водохранилище гидроузла «Араз» создалась тяжелая обстановка, в связи, с чем оно является наиболее загрязненным среди всех водохранилищ Азербайджана [8]. Р. Араз на территории Нахичеванской АР загрязняется левобережными притоками рек Арпачай, Нахичеванчай и Парагачай. По данным [8] в р. Нахичеванчай ежесуточно сбрасывается около 47 тыс. м^3 сточных вод.

В нижнем течении р. Араз сильно загрязняется другим левым притоком — р. Охчучай. Эта «мертвая река», как и р. Раздан, фактически играет роль сбросного коллектора шламовых вод предприятий самой крупной горнорудной промышленности Армении, расположенных в городах Кафан, Каджаран и Дастакерт. Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что среднемноголетняя величина минерализации воды по длине реки от верховьев до устья увеличивается на 500-600 мг/л [11, 13]. Так, если у г. Джульфа она равна, в среднем, 753 мг/л, то у створа Саатлы, увеличиваясь на 600 мг/л, достигает 1350 мг/л. Сравнение этих данных с величинами ПДК для питьевых вод показывает, что в воде р. Араз содержание ионов магния, натрия и калия повышенное. В р. Араз было сброшено: легкоокисляемых органических веществ по БПК$_5$ 570 т, нефтепродуктов 7,9 т, взвешенных веществ 500 т, азота аммонийного 20 т, СПАВ 1,3 т. В районе г. Саатлы содержание легкоокисляемых органических веществ по БПК$_5$ ниже, чем по ХПК. Среднегодовая концентрация азота нитратного составляет 2 ПДК (максимальная 6 ПДК). Среднегодовое содержание фенолов и нефтепродуктов колеблется, соответственно, в пределах 0,006-0,009 мг/л (6-9 ПДК) и 0,05-0,07 мг/л (1-1,5 ПДК). Максимальные концентрации доходили до 0,015 (15 ПДК). Среднее содержание меди 0,0010 мг/л (10 ПДК).

Изменение концентрации Ca^{2+} в куринских водах сравнительно меньше. Концентрация Mg^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-} и одновалентных катионов по длине реки близка к распределению Ca^{2+}. Наиболее сильное разбавляющее влияние притоки оказывают в периоды, когда на них формируются высокие паводки. Неблагоприятное влияние хозяйственно-бытовые сточные воды оказывают на химический состав воды и экосистему реки в целом при низких расходах воды, особенно в зимнюю межень, когда происходит увеличение концентраций ингредиентов.

К устью реки в результате самоочищения воды концентрации загрязняющих веществ в ней снижаются. Сравнение химического состава воды в разные периоды показывает, что он в полной мере отражает уровень антропогенной нагрузки на водосборную территорию. Увеличение антропогенной нагрузки на экосистему реки привело к повышению концентраций отдельных ионов на 85-490 %, особенно заметному в 1982-1987 гг. В последние годы техногенная нагрузка на территорию бассейна снизилась и в результате нестабиль-

ности народного хозяйства региона. Однако концентрации SO_4^{2-}, Cl^- и Na^++K^+ остаются на 64-143% выше таковых в 1970-1980-х гг.

Заключение

Ионный сток р. Куры на большем ее протяжении по-прежнему определяется природно-климатическими условиями водосборной территории. Лишь ниже Тбилиси усиливается роль антропогенных факторов, что приводит к снижению качества куринской воды, повышению концентраций и изменению относительного состава ионов. Сезонная и межгодовая изменчивость выноса главных ионов р. Куры определяется колебаниями ее водного стока.

Отмеченные нарушения химического состава воды реки указывают на необходимость постоянного контрольнад гидрохимическим режимом Куры, определяющим стабильность экосистемы не только реки, но в значительной степени и всего Каспия.

Литература

1. Мамедов Р.М. О роли рек в загрязнении Каспия / Р.М. Мамедов, Ч.С. Алиев, А.А. Фейзуллаев // Изв. НАНА. Науки о Земле. 2007. № 3. С. 67–74.
2. Гидрохимический бюллетень ГГМ по окружающей среды 1995–2011 гг.
3. Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши. 1980–1994 гг. часть 1. Реки.
4. Абдуев М.А. Методические вопросы расчёта среднемноголетнего ионного стока горных рек (на примере Азербайджана) // Метеорология и гидрология. 2011. № 4. С.96–103.
5. Никаноров А.М. Комплексная оценка качества поверхностных вод суши / А.М. Никаноров, В.П. Емельянова // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 1. С. 61–69.
6. Абдуев М.А. Исследование ионного стока горных рек Азербайджана. // Известия РГО. 2009. Т. 141. Вып. 1. С. 72–76.
7. Рустамов С.Г. Водные ресурсы Азербайджанской ССР / С.Г. Рустамов, Р.М. Кашкай. Баку:, Изд-во Элм, 1989. 180 с.
8. Халилов Ш.Б. Основные географические проблемы взаимодействия крупных водохранилищ с окружающей средой. Автореф. дисс. ... д-ра геогр. наук. Баку, 1996. 46 с.
9. Фатуллаев Г.Ю. Антропогенные изменения водного режима рек Южного Кавказа (в пределах Каспийского бассейна). Автореф. дисс. ... д-ра геогр. наук. Баку, 2005. 38 с.
10 *Мамедов Р.*М. Антропогенное воздействие на реки Азербайджана, впадающие в Каспийское море / Р.М. Мамедов, Н.М. Агаларова, Ш.Д. Джафарова, А.Ф. Ахмедова // Проблемы опустынивания в Азербайджане. Мат. науч. — практич. конф., посвященной 75-летию академика Б.А. Будагова, Баку, 2003. С. 239–247.
11. Абдуев М.А. Изменение гидрохимического режима горных рек Азербайджана под воздействием антропогенных факторов // Мат. III Междунар. науч. конф. «Восстановление нарушенных природных экосистем». Донецк, 2008. С. 30–33.
12. Будагов Б.А. Географические проблемы рационального использования и охраны от загрязнений межгосударственных рек Закавказья / Б.А. Будагов, Р.М. Кашкай. М.: ГЕОС, 1999. С. 91–94.
13. Абдуев М.А. Охрана от загрязнения трансграничных водных ресурсов Азербайджана. // Мат. V Междунар. конф. «Стратегия качества в промышленности и образовании. Варна, Болгария. 2009. С. 9–12.

M.A. Abduev

ION RUNOFF AND POLLUTION OF THE KURA RIVER AT CURRENT PERIOD

Peculiarities of ion runoff and pollution of the Kura River located on the Azerbaidzhan territory (from the Krakhkesaman village to river debouchment) are represented based on hydrochemical data. Spatial and interannual changes of water composition under the influence of anthropogenic factors were revealed. Runoff of ions to Caspian was estimated.

Key words: ion runoff, pollution, anthropogenic factors, water quality, chemical composition

ОПРЕДЕЛЕНИЕ **СПОСОБНОСТИ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ** ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА Р. РАЗДАН ЗА 2006-2011 ГГ.

Проведена комплексная оценка качества воды р. Раздан с учетом естественных процессов самовосстановления водного режима за период 2006-2011 гг. Для расчетов уровня загрязненности были выбраны индексные методы оценки качества воды: удельно-комбинаторный индекс качества воды (УКИКВ) и канадский индекс качества воды (КИКВ); в качестве индикатора самовосстановления использован кислородный режим воды реки. Полученные данные показали, что в верхних и средних стоках реки качество воды соответствует 3 загрязненному классу, и этот уровень остается неизменным в течение наблюдаемого периода. В нижних стоках качество воды реки соответствует 4, грязному и 5 экстремально грязному классу. Переход между 4 и 5 классами обусловлен процессами самовосстановления, что также подтверждает изменение кислородного режима.

Введение

Экосистемы обладают способностью к самовосстановлению — экологической емкостью. За счет внутренних химико-биологических и физических процессов экосистемы наделены способностью нейтрализовать или значительно смягчать отрицательное влияние антропогенных нагрузок и естественных факторов. Эта способность имеет пределы, превышение которых приводит к структурным и функциональным перестройкам систем, а затем и к их деградации и гибели. Последнее существенно отражается на водных экосистемах, которые при периодически возрастающей антропогенной нагрузке загрязняются значительным количеством химических веществ, при этом расширяется и перечень загрязняющих ингредиентов. В результате данный водный объект становится непригодными для водопользования [1-3].

При экологической оценке состояния водных экосистем важен выбор методов, комплексно оценивающих качество воды, а также определение экологической емкости системы. Для этих целей в настоящее время преимущество дается индексным методам качества воды (**ИКВ**). ИКВ созданы для обобщения начальных экологических данных мониторинга водных объектов в единичном модуле, который характеризует уровень загрязненности воды по многолетней или кратковременной динамике. ИКВ различаются по структуре, степени сложности, совершенности, применимости и используемым подходам [1-4].

М.Г. Петросян*,
соискатель,
Ереванский государственный университет

*Адрес для корреспонденции: marglian83@mail.ru

В данной работе для оценки экологического состояния р. Раздан с учетом естественных процессов самовосстановления водного режима были выбраны два индекса качества воды: удельно-комбинаторный индекс качества воды (**УКИКВ**) и канадский индекс качества воды (**КИКВ**), а в качестве индикатора самовосстановления — кислородный режим воды реки.

КИКВ и УКИКВ

Эти индексы качества воды обобщают многолетнюю базу данных мониторинга по математическим квадратным уровнениям. Индексы имеют широкий спектр выбора показателей качества воды, которые могут иметь для КИКВ гидрохимический и биохимический характер, а для УКИКВ — гидрохимический и гидрологический характер. В обоих методах учитывается кратность превышения предельно допустимых концентраций (**ПДК**) загрязнителя и повторяемость случаев загрязненности. В зависимости от используемых ПДК можно определить степень пригодности водного ресурса для использования в питьевых, рекреационных, оросительных, рыбоводных и др. целях [4].

Методы расчитаны на использование минимального числа показателей (4) при данных четырехкратного анализа, а верхний предел не ограничен, но нужно также учитывать, что при использовании множественных показателей реальная картина экологического состояния данного водного объекта искажается [4, 5].

По значениям КИКВ качество воды распределяется на 5 классов: 1 — условно чистая (КИКВ = 100-95), 2 — слабо загрязненная (КИКВ = 94-80), 3 — загрязненная (КИКВ = 79-65), 4 — грязная (КИКВ = 64-45), 5 — экстремально грязная (КИКВ = 44-0) [4, 5], по значениям УКИКВ (также на 5 классов, но по нескольким категориям): 1 — условно чистая, 2 — слабо загрязненная, 3 — загрязненная (3а и 3б категории), 4 — грязная (4а, 4б, 4д и 4г категории) и 5 — экстремально грязная [3, 4].

Во избежание решения сложных математических уравнений создана специальная электронная программа в excel формате: «Электронная модель расчета индексов качества воды» [6].

Целью данной работы является:

- оценить степень загрязненности вод р. Раздан по КИКВ и УКИКВ за 2006-2011 гг.;
- определить изменение качества воды по руслу реки и по годовой динамике;
- выявить способность к самовосстановлению реки по индексным значениям и по изменению кислородного режима.

Ключевые слова: комплексная оценка, индекс качества воды, самовосстановление, антропогенная нагрузка, кислородный режим

Гидрологическая характеристика р. Раздан

Р. Раздан — одна из самых больших и многоводных левых притоков р. Аракс. Длина реки 141 км, площадь водосбора 7310 км^2 (без бассейна оз. Севан — 2560 км^2). Общее ее падение около 1000 м, средний годовой сток 0,71 км^3. Истоком реки считается канал, отводящий воду из оз. Севан к подземной Канакерской ГЭС (в результате создания Севано-Разданского гидроэнергетического ирригационного комплекса). Река течет в обвалованном русле по густо населенной местности и, орошая поля Араратской долины, впадает в р. Аракс. На верхних течениях реки построены несколько гидро- и тепло-электростанций, а на участке нижнего течения р. Раздан стоит г. Ереван — столица Республики Армения. Средний сток в черте г. Еревана является активной зоной отдыха [7].

Материалы и методы исследования

Гидрохимические исследования воды реки проводились в 2006-2011 гг. в 7 пунктах наблюдения: №51 — 13 км выше г. Раздан, около с. Гегамаван, №52 — 0,5 км ниже села Кахси, №53 — 0,5 км ниже с. Аргел, №54 — 0,5 км ниже Разданского ГЭС, №225 — на окраинах г. Еревана, около с. Геганист, №55 — 6 км ниже г. Еревана, около с. Дарбник, №56 — в устье реки. В отобранных пробах воды определялись 34 гидрохимических показателя: O_2, pH, $БПК_5$, ХПК, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NH_4^+$, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-}, минерализация, общий фосфор, Si, B, Al, Na, K, Mg, Ca, Br, Fe, Cu, Zn, Cr, Mn, Cd, Se, V, Ni, Co, Pb, As, Ba, Sb, Mo для расчетов индексными методами [6]. Отбор проб, консервирование и измерение параметров проводились согласно ISO и EPA стандартам [8, 9]. Элементный анализ воды проводился ИСП (индуктивно-связанная плазма) масс-спектрометрическим методом [8]. Для исследований были использованы деионизированная вода с удельной электропроводимостью 18,2мегаом·см$^{-1}$ и азотная кислота (марки CORCO CHEMICAL CORP., US) двойной дистиляции. Все используемые стандартные растворы производства Fisher ChemAlert, US. Для ИСП

Таблица 1

Значения УКИКВ и класса загрязнения для пунктов наблюдения р. Раздан за 2006-2011 гг.

№ пункта наблюдения	Значения УКИКВ и класс загрязнения											
	2006		2007		2008		2009		2010		2011	
51	2,5	III	2,9	III	2,4	III	2,1	III	2,3	III	2,3	III
52	3,8	III	4,1	IV	3,2	III	2,9	III	2,9	III	3,3	III
53	3,7	III	3,6	III	3,1	III	2,9	III	3,0	III	3,0	III
54	3,7	III	3,1	III	3,2	III	2,9	III	3,8	III	4,0	IV
225	4,4	V	4,7	V	5,2	V	4,6	V	4,9	V	4,2	IV
55	5,5	V	5,2	V	4,8	V	4,8	V	4,6	V	4,6	V
56	4,0	IV	4,2	IV	4,1	IV	3,9	IV	4,2	IV	4,0	IV

масс-спектрометрического анализа в качестве несущего газа был использован 99,998 % аргон («УРАЛТЕХГАЗ», РФ).

Индексные расчеты основывались на рыбохозяйственных ПДК [10].

Результаты и их обсуждение

По данным гидрохимических исследований, было оценено качество и уровень загрязненности воды р. Раздан по УКИКВ и КИКВ за период 2006-2011 гг. (*табл. 1*, 2). Согласно полученным данным верхний и средний стоки р. Раздан (до с. Геганист) по УКИКВ соответствуют 3, загрязненному классу (*табл. 1*), а по КИКВ варируют от 3 загрязненного до 4 грязного класса (*табл. 2*).

Комплексная гидрохимическая оценка вод р. Раздан показала, что уровень загрязненности воды в верхних и средних стоках реки почти не меняется, несмотря на постепенное увеличение значений УКИКВ и уменьшение значений КИКВ по течению реки (*табл. 1*, 2). Такие изменения индексных значений свидетельствуют о том, что несмотря на наличие естественных процессов самовосстановления, воды реки по течению вниз постоянно подвергаются увеличивающейся антропогенной нагрузке, что постепенно приводит к ухудшению качества вод.

Верхний и средний стоки р. Раздан протекают по сельской местности и орошаемым полям, подвергаясь диффузному антропогенному загрязнению [11].

В нижних стоках р. Раздан (пункты наблюдения №№225, 55, 56) качество воды по обеим индексам резко ухудшается в пунктах №225, №55 до 5, экстремально грязного класса (по КИКВ в пункте №225 вода соответствует 4, грязному классу), в связи с протеканием реки по г. Ереван (*табл. 1*, 2), а уже в устье реки (пункт №56) значительно улучшается до 4, грязного класса.

Речной сток реки в пунктах наблюдений №225 и №55 находится под воздействием высокой антропогенной нагрузки. Пункт №225 находится сразу после выхода реки от водоочистной станции «Аэрация» г. Еревана, куда сбрасываются коммунально-бытовые

Таблица 2

Значения КИКВ и класса загрязнения для пунктов наблюдения р. Раздан за 2006-2011 гг.

№ пункта наблюдения	Значения КИКВ и класс загрязнения											
	2006		2007		2008		2009		2010		2011	
51	81,1	II	62,7	IV	67,7	III	71,2	III	64,3	IV	71,0	III
52	56,5	IV	52,1	IV	65,0	III	70,2	III	65,9	III	65,2	III
53	54,8	IV	53,2	IV	62,4	IV	66,5	III	64,9	IV	65,6	III
54	58,0	IV	61,4	IV	62,3	IV	62,8	IV	49,9	IV	52,2	IV
225	47,3	IV	46,0	IV	48,2	IV	48,5	IV	38,0	V	51,6	IV
55	39,8	V	43,0	V	42,7	V	44,9	V	45,7	IV	49,0	IV
56	52,2	IV	51,9	IV	50,8	IV	53,6	IV	48,8	IV	53,3	IV

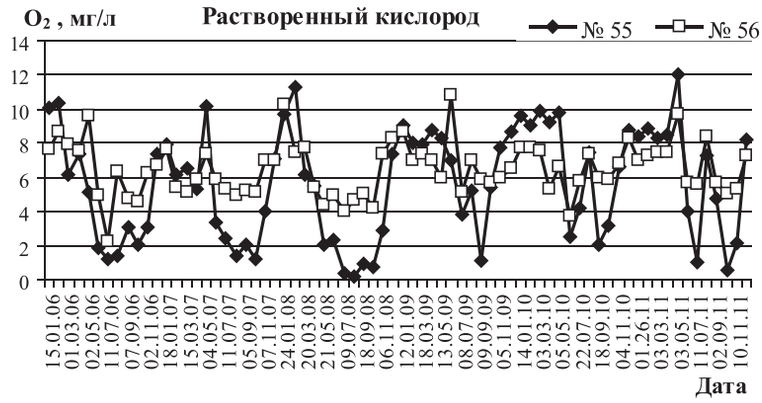


Рис. 1. Изменение кислородного режима в нижних стоках р. Раздан за 2006-2011 гг.

и сточные воды от малых промышленных предприятий. Учитывая, что водоочистная станция города работает не в полную мощность и осуществляет лишь частичную механическую очистку, можно предположить, что сточные воды сбрасываются в реку неочищенными. От пункта наблюдения №55 до устья реки антропогенная нагрузка на реку значительно уменьшается, но, имея ввиду, что эта часть реки течет по густо населенной местности (большинство — малые села) и проходит по орошаемым полям, то полное ее исключение также невозможно [11].

Сравнивая индексные значения, полученные для нижних стоков р. Раздан, видно, что качество воды в пункте №56 по сравнению с пунктом №55 улучшается, в среднем, в 1,2 раза. Такое улучшение качества вод реки можно охарактеризовать как следствие природных самовосстанавливающих процессов. Способность к самоочищению воды в реке можно наблюдать только на растоянии между пунктами №55 и №56 (протяженность 17 км), где резко уменьшается сильная антропогенная нагрузка и действие самовосстановляющих процессов играет значительную роль.

В качестве индикатора самовосстановляющих процесов в работе рассматривается кислородный режим реки (*рис. 1*). Кислород в природных водах участвует в окислительно-восстановительных и в дыхательных процессах водных организмов. Он является важным фактором при окислении органических загрязнителей, участвует в радикальных и химических процессах в природных водах.

Многолетние данные о кислородном режиме реки показали четкое сезонное варьирование концентрациий расствореного кислорода в воде. Его максимальные концентрации наблюдаются зимой, а минимальные — летом. В летний период в нижних стоках реки отмечена сильная нехватка растворенного кислорода из-за уменьшения аэрационных процессов (уменьшение водных объемов и расхода воды реки) и загрязнения коммунально-бытовыми сточными водами. В летний период в пункте №55, после впадения городских сточных вод г. Еревана, уровень кислорода падает до нулевых значений, что черезвычайно опасно для жизни водных организмов.

По течению вниз от с. Дарбник (пункт наблюдения №55) до устья реки концентрация растворенного кислорода в летний и осенний период увеличивается, в среднем, в 3,5 раза, а в зимний и вессенний период не имеет заметного изменения. Этот факт свидетельствуют о том, что процессы самоочищения воды в реке быстрее протекают в летние месяцы.

Заключение

Обобщая полученные данные по индексным методам и по кислородному режиму, можно заключить, что при резких уменьшениях высоких антропогенных нагрузок на природные воды химико-биологические и физические процессы внутри водоемов играют существенную роль в самовосстановлении природного состояния водной экосистемы. Не исключается также вклад самовосстановительных процессов при наименьших антропогенных нагрузках. В данном случае выявление способности к самовосстановлению водной экосистемы значительно усложняется.

Литература

1. Порядин А. Ф. Оценка и регулирование качества окружающей природной среды / А. Ф. Порядин, А. Д. Хованский. М.: Прибой, 1996. 350 с.

2. Калинин М. Ю. Мониторинг, использование и управление водными ресурсами бассейна р. Припять / М. Ю. Калинин, А. Г. Ободовский. Минск: Белсэнс, 2003. 269 с.

3. Никаноров А. М. Научные основы мониторинга качества воды. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 2005. 576 с.

4. Маргарян Л. А. Сравнение Канадского и Удельно-комбинаторного индексов качества

воды при оценке загрязненности р. Раздан / Л. А. Маргарян, С. Г. Минасян, Г. П. Пирумян // Журнал «Вода и экология. Проблемы и решения». 2008. 3 (36), с. 57-64.
5. Saffran K. Canadian Water quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME water quality index 1.0. / Saffran K., Cash K., Hallard K. Users Manual.: Canadian Council of Ministers of the environment. 2001. 5 p.
6. Маргарян Л. А. Комплексная оценка качества поверхностных вод при помощи компьютерного моделирования / Л. А. Маргарян, С. Г. Минасян, Г. П. Пирумян // Вода и экология: проблемы и решения. 2009. 3 (40). С. 50-61.
7. Чилингарян Л. А. Гидрография рек и озер Армении / Л. А. Чилингарян, Б. П. Мнацаканян, К. А. Агабабян, О. В. Токмаджян. Ереван: Агропресс. 2002. 50 с.
8. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition USA. Edited by Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton. 1998. p. 411
9. Фомин Г. С. Вода: контроль химической, бактериальной и радиационной безопастности по международным стандартам. М.: Изд-во «Энциклопедический справочник», 2000. 370 с.
10. Рыбоохрана. Сборник нормативных актов. Министерство рыбного хозяйства СССР, Москва: Юрид. Лит, 1988. 370 с.
11. Мелкумян С. Экономическая и социальная география Республики Армения и Нагорного Карабаха. Ереван: Изд-во «Зангак-97», 2005. 448 с.

M.G. Petrosyan

DETERMINATION OF SELF-REGENERATION CAPACITY OF HYDROCHEMICAL REGIME OF THE HRAZDAN RIVER OVER A PERIOD OF 2006-2011 YEARS

Complex assessment of water quality of the Hrazdan River was carried out taking into account natural processes of self-regeneration of hydrochemical regime over a period of 2006-2011 years. Pollution level was calculated using water quality indexes such as specific-combinatorial and Canadian. Also river oxygen regime was used as indicator of self-regeneration. Obtained data show that water quality in upper and middle river flow conforms to third contamination class and this level is constant. Water quality in lower flow conforms to fourth and fifth classes (polluted and acute polluted water). Transfer from fourth to fifth class determinates by self-regeneration and oxygen regime changes prove it.

Key words: complex assessment, water quality index, self-regeneration, anthropogenic power, oxygen regime.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ **ТУРБУЛЕНТНОЙ СЕПАРАЦИИ** ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ в ГИДРОЦИКЛОНЕ

На основе применения теории турбулентной миграции тонкодисперсной фазы получены выражения для расчета коэффициента переноса частиц и эффективности разделения в гидроциклоне. Дан пример расчета гидроциклона.

А.Г. Лаптев*, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология воды и топлива», ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет. Заместитель директора по научной работе, ООО Инженерно–внедренческий центр «Инжехим»

М.М. Башаров, кандидат технических наук, ассистент кафедры «Технология воды и топлива», ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет

А.И. Фарахова, аспирант, ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет

Введение

Гидроциклоны успешно применяются во многих отраслях промышленности и показывают хорошие результаты. Их достоинством являются небольшие размеры, эффективность работы, несложная конструкция и возможность объединения аппаратов в один большой комплекс (мультигидроциклон).

Известно, что режим течения жидкости в аппарате носит турбулентный характер, поэтому возникает явление, называемое турбулентной диффузией, которое сильно влияет на разделяющую способность гидроциклона.

Для процесса разделения в гидроциклоне характерны большие скорости жидкости, которая подается в аппарат под давлением, что объясняет появление турбулентных пульсаций и вихрей. Небольшие частицы, вовлекаются с тем или иным отставанием по фазе и амплитуде в пульсационное движение среды и совершают вместе с ней интенсивное диффузионное перемещение по потоку. Более того, наличие значительных градиентов осредненной скорости среды и ее пульсационных составляющих в пристеночной области потока вызывает появление еще двух специфических форм движения частиц. Одной из них является продольное скольжение частиц относительно среды со скоростью, соизмеримой со скоростью ее течения, другой — поперечная миграция частиц со скоростью, соизмеримой со скоростью турбулентных пульсаций среды. По этим причинам распределение концентрации частиц по поперечному сечению турбулентного потока существенно отличается от распределения частиц в ламинарном потоке. Другим следствием турбулентности среды является резкое повышение интенсивности осаждения частиц из турбулентного потока на обтекаемых им стенках. Поэтому актуальной и важной задачей является расчет эффективности турбулентной сепарации в гидроциклоне при разделении дисперсных сред.

Эффективность турбулентной сепарации

При турбулентном режиме течения жидкости скорость осаждения частиц на стенках каналов обычно на несколько порядков превосходит скорость диффузионного (броуновского) осаждения тех же частиц из ламинарного потока и, в противоположность последнему, возрастает с повышением скорости течения среды, свидетельствуя, тем самым, об инерционной природе явления.

В пристенной области происходит значительное падение скорости среды и частицы. В этой области находится вязкий подслой, толщина которого очень мала, поэтому иногда им можно пренебречь. Дисперсные частицы либо оседают на стенке и продолжают движение вниз к сливному отверстию, либо ударяются о стенку гидроциклона и продолжают свое движение в зависимости от силы, под влиянием которой она оказалась.

Эффективность турбулентной сепарации η тонкодисперсной фазы в аппаратах

*Адрес для корреспонденции: tvt_kgeu@mail.ru

разделения можно вычислить, используя выражение, полученное на основе турбулентной миграции частиц и вероятностно–стохастической модели [1], которая согласуется с энергетической моделью [2], по выражению

$$\eta = 1 - EXP(-N); \quad (1)$$

Где N — число единиц переноса, отнесенное к концентрациям потока:

$$N = \frac{\beta_D F}{Q}, \quad (2)$$

где F — поверхность стенок гидроциклона, м^2; β_d — коэффициент переноса дисперсной фазы (скорость турбулентной миграции), м/с; Q — производительность гидроциклона, м^3/с.

Если же твердая фаза представлена различными по диаметру частицами, то эффективность рассчитывается по правилу аддитивности. Это следует из того, что принцип действия любого аппарата основан на использовании одного или нескольких механизмов сепарации, взвешенных в потоке дисперсных частиц. Влияние каждого из механизмов на общую эффективность сепарации зависит от размеров и плотности частиц, физических свойств среды и условий протекания процесса. С учетом этого общая эффективность вычисляется по выражению:

$$\eta_\Sigma = 1 - \Pi_i(1 - \eta_i), \quad (3)$$

где η_i — эффективность сепарации за счет i- го механизма.

Оценка размеров улавливаемых частиц за счет турбулентного механизма производится по комплексу, который определяет спектр осаждаемых частиц, рассмотренный в работах [3, 4]:

- I группа — частицы, полностью увлекаемые турбулентными пульсациями среды. Их диаметр должен удовлетворять условию:

$$d_ч < 0{,}134\sqrt{\frac{R\mu_ж}{\rho_ч u_*}}; \quad (4)$$

- II группа — частицы, обладающие некоторой инерционностью по отношению к увлечению турбулентными пульсациями:

$$0{,}134\sqrt{\frac{R\mu_ж}{\rho_ч u_*}} < d_ч < 13{,}4\sqrt{\frac{R\mu_ж}{\rho_ч u_*}}; \quad (5)$$

Ключевые слова: эффективность разделения, турбулентная миграция, коэффициенты переноса, расчет гидроциклона

- III группа — частицы, не увлекаемые турбулентными пульсациями среды; должна удовлетворять условию:

$$d_ч > 13{,}4\sqrt{\frac{R\mu_ж}{\rho_ч u_*}}, \quad (6)$$

где R — радиус канала, м; $\mu_ж$ — вязкость жидкости, Па·с; u_* — динамическая скорость трения на стенке, м/с; $\rho_ч$ — плотность частицы, кг/м^3.

Динамическую скорость трения на стенке гидроциклона можно вычислить, используя среднюю диссипацию энергии по формуле [5]:

$$u_* = \left(\frac{\bar{\varepsilon}\, R_1 \nu_ж}{4\rho_ж}\right)^{0{,}25}, \quad (7)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – средняя объемная диссипация энергии, Вт/м^3; $R_1 \approx 11{,}6$ — безразмерная толщина вязкого подслоя; $\nu_ж$ — кинематическая вязкость жидкости, м^2/с; $\rho_ж$ — плотность жидкости, кг/м^3.

Средняя скорость диссипации энергии равна:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta P S u_{вх}}{V_ж} \quad (8)$$

где ΔP — гидравлическое сопротивление гидроциклона, Па; S — площадь входного патрубка, м^2; $u_{вх}$ — скорость потока во входном патрубке, м/с; $\nu_ж$ — объем жидкости в гидроциклоне, м^3.

Для определения коэффициента переноса частиц β_d в числе единиц переноса (3) записывается сопротивление переносу в пристенном слое в рамках двухслойной модели Прандтля [3, 4]:

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_0^\delta \frac{dy}{D_{бр} + D_d} = \int_0^{\delta_1} \frac{dy}{D_{бр} + D_d} + \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_d}, \quad (9)$$

где $D_{бр}$ — коэффициент броуновской диффузии частиц, м^2/с; D_d — коэффициент турбулентной диффузии частиц м^2/с; δ — толщина пристенного слоя, м; δ_1 — толщина вязкого подслоя, м; y — поперечная координата к стенке гидроциклона, м.

Одна из концепций свободного инерционного движения частиц из турбулентного потока к стенке сводится к утверждению, что в пристеночной области турбулентного потока имеет место инерционный выброс частиц из несущих турбулентных вихрей в направлении стенки. Вблизи вязкого подслоя происходит затухание турбулентности (по модели Ландау-Левича и в вязком подслое про-

исходит постепенное затухание турбулентности), а взвешенные частицы в силу инерции продолжает свой путь через вязкий подслой вплоть до стенки. Кроме этого, при движении турбулентного потока с дисперсной фазой за счет осаждения частиц на поверхности канала образуется шероховатость, выступы которой могут превышать толщину вязкого подслоя. На основании отмеченных выше факторов можно рассматривать перенос только в турбулентной области (где $D_d >> D_{бр}$), пренебрегая переносом в вязком подслое. Тогда сопротивление переносу (9) получит вид:

$$\frac{1}{\beta_d} = \int_{\delta_1}^{\delta} \frac{dy}{D_d}, \quad (10)$$

Коэффициент турбулентной диффузии частиц связан с коэффициентом турбулентного обмена в однофазном потоке выражением [1].

$$D_d = \frac{D_T}{(1 + \omega_E \tau_p)},$$

где ω_E — угловая частота энергоёмких пульсаций: $\omega_E = u_*/(0{,}1R)$; τ_p — время релаксации частицы:

Коэффициент турбулентной диффузии для гидроциклона получен в виде [6]:

$$D_T = 0{,}0112 V_t r, \quad (11)$$

где V_t — аксиальная скорость движения частиц, принимаемая равной скорости движения жидкости, м/с; r — радиус, м.

После интегрирования (10) с функцией (11) получим:

$$\beta_d = \frac{0{,}0112 \overline{V}_t}{\ln\left(\frac{R_\delta}{R_1}\right)(1 + \omega_E \tau_P)}, \quad (12)$$

где $R\delta = u_*\delta/\nu$ — безразмерная толщина гидродинамического пограничного слоя; $R_1 = 11{,}6$; $\overline{V}_t$ — средняя аксиальная скорость движения жидкости за пределами пристенного слоя, т.е. при $y \geq \delta$. Безразмерная толщина пограничного слоя может быть найдена по выражению , полученному на основе баланса импульса:

$$R_\delta = \frac{u_*}{\nu} \exp\left[0{,}4\left(\frac{\overline{V}_t}{u_*} - 13{,}76 + 2{,}5 \ln \frac{30}{u_я}\right)\right. \quad (13)$$

Следует отметить, что в теории турбулентной миграции частиц в газах [1] коэффициент β_d называют скоростью турбулентной миграции u_t, м/с, т.е. здесь $\beta_d = u_t$.

Алгоритм расчета эффективности турбулентной сепарации

Расчет эффективности турбулентной сепарации начинается с гидравлического расчета гидроциклона.

Гидравлическое сопротивление гидроциклона рассчитывается в зависимости от режима работы [7], а именно:

- для гидроциклона без воздушного столба

$$\Delta p = Eu \rho_ж u_{вх}^2; \quad (14)$$

- для гидроциклона с воздушным столбом

$$\Delta p = 0{,}5 Eu \rho_ж u_{вх}^2. \quad (15)$$

Задавшись отношением $Q_1 / Q = 0{,}9$, критерий Эйлера вычисляется по формуле [7]:

$$Eu = 1 + 3{,}5A\left(\frac{Q_1}{Q}\right)^{0.8}, \quad (16)$$

где величина А определена по графику [7].

Динамическая скорость рассчитывается по формуле (7) с диссипацией энергии по формуле (8).

Коэффициент переноса дисперсной фазы вычисляется по формуле (11).

Далее рассчитывается число единиц переноса N (2) и эффективностьтурбулентной сепарации η (1).

Пример. В гидроциклоне (диаметр 75 мм, высота 545 мм, диаметр нижнего слива 26 мм, диаметр верхнего слива 20 мм, радиус воздушного столба 2 мм) очищается целлюлозная масса плотностью $\rho_ж = 1000$ кг/м^3, вязкостью $\mu_ж = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Плотность частиц $\rho_ч = 2500$ кг/м^3. Производительность верхнего слива $Q_{в.сл.} = 0{,}224 \cdot 10^{-3}$ м^3/с, производительность нижнего слива $Q_{н.сл.} = 1{,}462 \cdot 10^{-3}$ м^3/с. Определить минимальный диаметр улавливаемых частиц, диаметр частиц, увлекаемых турбулентными пульсациями, и эффективность турбулентной сепарации.

Решение. Производительность гидроциклона складывается из объемных расходов жидкости через нижний и верхний сливы:

$$Q = Q_{в.сл} + Q_{н.сл} = (0{,}224 + 1{,}462) \cdot 10^{-3}$$

$$= 1{,}686 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Диаметр входного патрубка $d_{вх} = 0{,}04$ м.

Скорость среды во входном патрубке $U_{вх} = 1{,}34$ м/с.

Число Эйлера (14): 4,86, где А =1,2 при $Re_{вх} = 35786$.

Перепад давления Δр =4376 Па. Диссипация энергии (8), ε = 6182 Вт/м^3,

где $V_ж$ = 1,2·10^{-3} м^3; S = 1,26·10^{-3} м^2

Динамическая скорость (7) u_* = 0,0735 м/с.

Оценка размеров частиц по условию (4) $d_ч$ = 7,43·10^{-5} т.е. частицы с меньшими размерами будут полностью увлекаться турбулентными пульсациями среды.

Безразмерная толщина пограничного слоя (13) Rδ = 28,8, где $\bar{\nabla}_t$ =10м/с [6]. Коэффициент переноса частиц (12) β_d = 0,0123 м/с. Число единиц переноса (2) N = 0,656, где F = 0,09 м^2 Эффективность разделения для частиц полностью увлекаемыми турбулентными пульсациями среды по (1) составит η = 0,48 (48%)

С использованием традиционных методов расчета, а так же с применением данного подхода выполнены расчеты и проектирование промышленного гидроциклона очистки циркуляционной воды от тонкодисперсной фазы в производстве этилена. Внедрение гидроциклона подтвердило правильность сделанных расчетов.

Заключение

В данной статье показано применение подхода, когда перенос тонкодисперсной фазы в жидкостях, рассматривается как разновидность массообменного процесса. Это дает возможность использовать уравнения из теории массопередачи. В результате получены формулы расчета коэффициента переноса дисперсной фазы для каждого спектра размеров частиц; разработан алгоритм расчета эффективности турбулентной сепарации; показана значимость влияния турбулентной сепарации на разделяющую способность гидроциклона.

Литература

1. Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1980. 176 с.
2. Зиганшин М.Г. Проектирование аппаратов пылегазоочистки / М.Г. Зиганшин, А.А. Колесник, В.Н. Посохин М.: Изд-во Экопресс-ЗМ, 1998, 505 с.
3. Лаптев А.Г. Эффективность турбулентной сепарации мелкодисперсной фазы в тонкослойных отстойниках / А.Г. Лаптев, М.М. Башаров, А.И. Фарахова // Энергосбережение и водоподготовка, 2011. № 5 (73). С. 43-46.
4. Лаптев А.Г. Определение эффективности тонкослойных отстойников в турбулентном режиме / А.Г. Лаптев, М.М. Башаров, А.И Фарахова // Вода: химия и экология, 2011. № 5. С. 25-30.
5. Лаптев А.Г. Модели пограничного слоя и расчет тепломассообменных процессов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. 500 с.
6. Адельшин А.Б. Энергия потока в процессах интенсификации очистки нефтесодержащих сточных вод. Часть 1. Гидроциклоны. Казань: КГАСА, 1996. 200 с.
7. Поваров А.И. Гидроциклоны на обогатительных фабриках. М.: Недра, 1978. 232 с.

A.G. Laptev, M.M.Basharov, A.I.Farachova

DETERMINATION OF EFFICIENCY OF TURBULENT SEPARATION OF FINELY DISPERSED PHASE IN HYDROCYCLONE

Formulas for calculations of transfer coefficient and separation efficiency in hydrocyclone were obtained based on theory of turbulent migration of finely dispersed phase. Example of calculation of hydrocyclone is represented

Key words: separation efficiency, turbulent migration, transfer coefficients, calculation of hydrocyclone.